Darstellung von Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroboraten und substituierten Orthobenzoesäure-trimethylestern

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Adolf Gerlach
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Darstellung von Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroboraten und substituierten Orthobenzoesäure-trimethylestern

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Adolf Gerlach
aus Berlin

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 23.6.1969
Tag der mündlichen Prüfung am 2.7.1969
Berichterstatter : Prof. Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter : Prof. Dr. W. Kirmse

Meiner Mutter und meiner Frau

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534901_0046

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung 1

II. Problemstellung 4

III. Orthoestersynthesen

1. Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 9

2. Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 12

3. Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 13

4. 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester 14

5. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 16

6. 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 20

7. Orthoameisensäure-triphenylester 28

8. Cyclische Orthokohlensäureester 28

IV. Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroborate 32

V. Aliphatische Alkoxycarbonium-tetrafluoroborate 34

VI. Diskussion der NMR-Spektren 42

VII. Zusammenfassung 51

B. Experimenteller Teil

1. 4-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester

a. Darstellung aus p-Tolunitril 53

b. Darstellung aus 4-Bromtoluol 54

2. 3-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 55

3. 2-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 56

Seite

4. 4-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 56
5. 3-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 57
6. 4-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 58
7. 3-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 59
8. 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester 60
9. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester
   a. 4-Nitro-benzotribromid 61
   b. 4-Nitro-benzotrichlorid 62
   c. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 63
10. 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester
   a. 3-Nitro-benzotrichlorid 64
   b. Umsetzen von 3-Nitro-benzotrichlorid mit Natriummethylat 65
11. 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 66
12. 1,4,6,9-Tetraoxa-spiro(4,4)nonan 67
13. 1,5,7,11-Tetraoxa-spiro(5,5)undecan 68

Die Dimethoxy-carboniumsalze 69

14. Dimethoxy-(4-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 70
15. Dimethoxy-(3-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 71
16. Dimethoxy-(2-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 71
17. Dimethoxy-(4-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 71

Seite

18. Dimethoxy-(3-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 72
19. Dimethoxy-(4-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 72
20. Dimethoxy-(3-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat 72
21. Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat 73
22. 2-Methoxy-1,3-dioxolenium-tetrafluoroborat 73
23. Dimethyl-methoxy-carbonium-tetrafluoroborat 73

NMR-Spektren der Tetrafluoroborate 75

Literaturverzeichnis 79

Hinweise

In der vorliegenden Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet. Die hochgestellten arabischen Ziffern beziehen sich auf die Literaturangaben am Ende der Arbeit.

Die C-H-Verbrennungsanalysen wurden von Dr. O. Pfund, Göttingen und von Dr. H. Klamberg, Harburg ausgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit dem BECKMANN-IR-8 aufgenommen.

Die NMR-Spektren sind am Gerät VARIAN S-60 A gemacht worden.

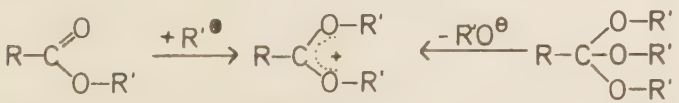
A.

Theoretischer Teil

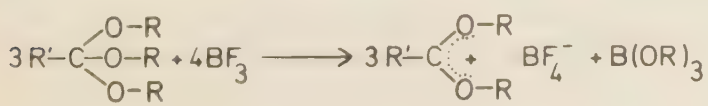
I. Einleitung

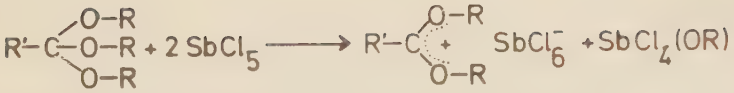
Das Studium von Dialkoxy-carboniumsalzen, einer Verbindungsklasse, die von H. Meerwein und Mitarbeitern [1,2] aufgefunden und eingehend untersucht worden ist, hat durch zwei gleichzeitig erschienene Untersuchungen von S. Kabuß [3] und von K. Dimroth und C.P. Heinrich [4] neues Interesse gewonnen. Beide Arbeitsgruppen fanden unabhängig voneinander, daß Dialkoxy-carboniumsalze starke Alkylierungsmittel sein können und daß man diese Eigenschaft präparativ nutzen kann.

Zur Synthese von Dialkoxy-carboniumsalzen kann man formal entweder von Orthocarbonsäure-estern ausgehen, und eine Alkoxygruppe abspalten, oder von Carbonsäureestern und diese alkylieren.

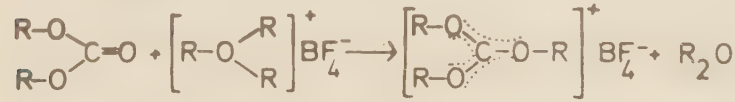


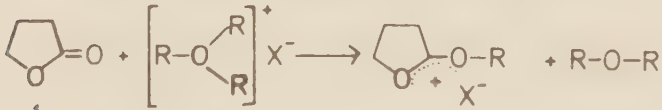
H. Meerwein und Mitarbeiter [1] haben nur den ersten Weg verwirklichen können. Setzt man nach P. Borner [5] und F. Kunert [6] Orthoester mit Bortrifluorid oder mit Antimonpentachlorid um, so erhält man die entsprechenden Dialkoxycarboniumsalze:





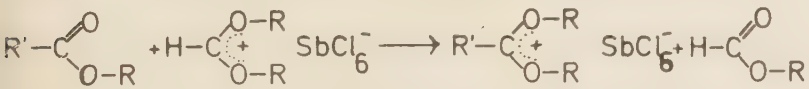
Während Carbonsäureester mit Trialkyl-oxoniumsalzen nicht alkyliert wurden, lassen sich sowohl Kohlensäurediester [7] als auch Lactone, wie Butyrolacton 1, auf diesem Wege zu den energetisch besonders begünstigten Trialkoxy-carbonium- bzw. cyclischen Carboxonium-salzen alkylieren:





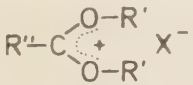
Mit Hilfe des von H. Meerwein und F. Kunert [1,6] dargestellten Diäthoxycarbonium-hexachlorantimonats 2 konnte S. Kabuß [3] jedoch auch Carbonsäureester und zahlreiche weitere Verbindungen, darunter auch Ketone und Aldehyde, alkylieren. Unter den von ihm angewandten Bedingungen erweist sich dieses Salz als ein besonders starkes Alkylierungsmittel. Bei der Umsetzung mit Carbonsäureestern zu den entsprechenden Dialkoxy-carbonium-hexachloroantimonaten handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Durch die Schwerlöslichkeit der einen Komponente und einen gleichzeitigen Entzug des flüchtigen Ameisensäure-

äthylesters kann die Lage des Gleichgewichts verschoben und das gewünschte Dialkoxy-carbonium-hexachloroantimonat in günstigen Fällen auch präparativ gewonnen werden:



$R' = C_6H_5-CH_2^-$; $R = C_2H_5$

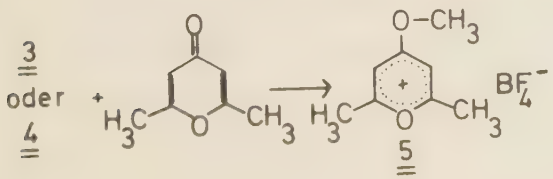
K. Dimroth und C.P. Heinrich [4] hatten andererseits gefunden, daß die Alkylierungstendenz von Dimethoxy-phenyl-carboniumfluoroborat 3 durch Substituenten im Phenylrest beeinflußt werden kann. So alkylieren sowohl Dimethoxy-phenyl-carboniumfluoroborat 3 als auch Dimethoxy-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-carboniumfluoroborat 4 2,6-Dimethyl-4-pyron schon bei Raumtemperatur glatt zu 4-Methoxy-2,6-dimethylpyryliumfluoroborat 5:



2 : $R'' = H$; $R' = C_2H_5$, $X^- = SbCl_6^-$

3 : $R'' = C_6H_5$; $R' = CH_3$; $X^- = BF_4^-$

4 : $R'' = 2,4,6(CH_3)_3C_6H_2$; $R' = CH_3$; $X^- = BF_4^-$



Gegenüber Brenzkatechin verhalten sich beide Dialkoxy-carboniumsalze jedoch verschieden: Nur das Dimethoxy -(2,4,6-trimethyl-phenyl)-carboniumfluoroborat 4 vermag hier als Alkylierungsmittel zu wirken und Guajacol zu bilden. An Dimethoxy-phenyl-carboniumfluoroborat wird hingegen Brenzkatechin nucleophil addiert unter Bildung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat, das mit Wasser zum Benzoesäure-(2-hydroxyphenyl)-ester hydrolisiert.

II. Problemstellung

Diese geschilderten Ergebnisse ließen es sinnvoll erscheinen, an Hand eines größeren Materials zu untersuchen, ob sich durch entsprechende Substituenten im Benzolkern Dialkoxy-aryl-carboniumsalze herstellen lassen, deren Alkylierungstendenz verschieden groß ist. Im Falle der Verbindungen 3 und 4 mag der Unterschied vorwiegend durch einen sterischen Faktor bedingt sein: Die beiden ortho-ständigen Methylgruppen in 4 verhindern eine planare Einstellung der Dialkoxy-carboniumgruppe mit dem Phenylrest und sollten daher die Delokalisierung der positiven Ladung des Carboniumzentrums in den Benzolring stören. Es wäre aber auch denkbar, daß bei im Benzolring substituierten Dialkoxy-carboniumsalzen ähnliche Effekte auftreten wie bei den substi-

tuierten Benzoesäuren, indem die Substituenten im Arylrest das Alkylierungspotential von Dialkoxy-aryl-salzen in analoger Weise beeinflussen wie die Acidität der verschieden substituierten Benzoesäuren.

Um dieses zu prüfen, habe ich eine Reihe von Dialkoxy-carboniumsalzen von Benzoesäuren mit verschiedenen Substituenten synthetisiert. Ich habe zunächst mehrere substituierte Benzoesäure-orthoester dargestellt, von denen bereits einige in der Literatur beschrieben sind. Diese wurden dann nach der von C.P. Heinrich [8] benutzten Methode mit ätherischer HBF_4 in die Dialkoxy-tetrafluoroborate übergeführt. Für die geplanten Untersuchungen sind die Tetrafluoroborate wesentlich geeigneter als die Hexachloroantimonate, da sie nicht so leicht zu Nebenreaktionen Anlaß geben. Sowohl von den Orthoestern als auch von den Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroboraten wurden die NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei hoffte ich, daß man durch die chemische Verschiebung der Methylprotonen der Alkoxygruppe einen Hinweis erhalten würde, wie stark sie positiviert sind, wie weit also die Methylgruppe dazu neigt, als Methyl-Kation übertragen zu werden. Alkylierungen mit den neuen Dialkoxy-carbonium-salzen wurden allerdings nur in einigen Fällen durchgeführt. Das Gewicht dieser Arbeit liegt ganz auf der präparativen Seite und den NMR-Messungen.

III. Orthoestersynthesen

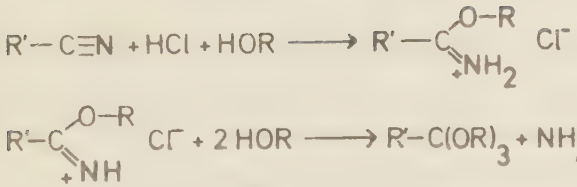
Für die Synthese von Orthoestern gibt es mehrere Verfahren. Die schon erwähnte Methode von S. Kabuß [3], die Umalkylierung von Carbonsäureestern mit Diäthoxycarbonium-hexachloroantimonat, führt nur zu einem Gleichgewicht. Zudem können hierbei nur die Diäthoxyaryl-carbonium-hexachloroantimonate erhalten werden. Durch Umsetzung dieser Salze mit Alkoholat kann man dann zu den Orthoestern gelangen.

Die Verwendung der $SbCl_6$-Salze führt jedoch in erheblichem Maße zu Nebenreaktionen, wodurch die Ausbeuten an Orthoester stark beeinträchtigt sind. Ich habe daher dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

Als weitere Synthesen werden in einer Zusammenstellung von H. Meerwein [9] noch folgende Methoden für die Gewinnung von Orthoestern genannt:

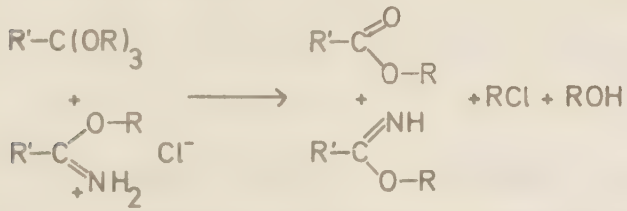
1. Man geht aus von dem Nitril der entsprechenden Carbonsäure und setzt dieses mit absolutiertem Alkohol und trockenem Salzsäuregas um zu dem Carbonsäureimid-ester-hydrochlorid. Aus dem gut getrockneten und von überschüssiger Salzsäure gefreiten Imidester-hydrochlorid entsteht mit Alkohol dann

der Orthoester.



Bei diesem Verfahren entstehen durch verschiedene Nebenreaktionen außerdem noch Carbonsäureamide

und Carbonsäureester,



so daß die Ausbeute an Orthoester in einigen Fällen sehr gering ist.

2. Ein zweiter Weg geht aus von den Trichlormethylderivaten, die mit Alkalialkoholaten umgesetzt werden, wobei direkt die Orthoester entstehen.

Dieses Verfahren hat sich bei mir weitaus am besten

bewährt. Nur in einem Falle habe ich eine interessante Nebenreaktion beobachtet, die weiter unten noch genauer behandelt wird.

3. Wie A.E. Tschitschibabin [10] gefunden hat, setzen sich Magnesium-organische Verbindungen mit Orthokohlensäureestern unter Bildung von Orthoestern um.

$$R'-MgX + C(OR)_4 \longrightarrow ROMgX + R'-C(OR)_3$$

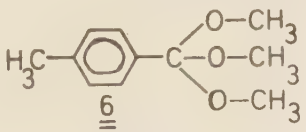
Da diese Methode auch zur Darstellung von Ketalen und Acetalen benutzt wird, die dabei in guten Ausbeuten entstehen, wurde sie zur Synthese von Orthoestern in der Literatur wenig beschrieben. Sie führt meistens zu einem Gemisch verschiedener Oxydationsstufen, so daß ich die Methode nur in besonderen Fällen verwendet habe.

$$R'-C(OR)_3 + R'-MgX \longrightarrow R'_2C(OR)_2 + ROMgX$$
$$R'_2C(OR)_2 + R'-MgX \longrightarrow R'_3C(OR) + ROMgX$$

Im folgenden möchte ich nun die Synthesen der einzelnen aromatischen Orthoester besprechen. Hierbei sind für die schon bekannten Orthobenzoesäureester zum Teil andere Synthesewege eingeschlagen worden, als sie in der Literatur angegeben sind.

1. 2-, 3- und 4-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester

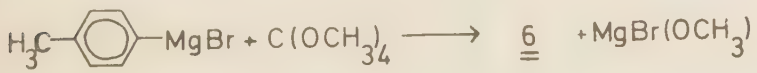
4-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 6 wird nach der Vorschrift von H. Kwart und M.B. Price [11] aus



6

p-Tolunitril dargestellt. Die Autoren geben keine Ausbeuten an. Ich habe der Vorschrift entsprechend aus p-Tolunitril 88% der theoretischen Menge an Imidesterhydrochlorid erhalten. Aus diesem konnte ich aber nur 17% der theoretischen Ausbeute an Orthoester gewinnen.

Ich entschloß mich daher, diesen Ester in anderer Weise darzustellen. Hierzu bin ich von 4-Bromtoluol ausgegangen, habe dessen Grignard-Verbindung dargestellt und dann diese nach der Methode 3. mit Orthokohlensäuretetramethylester umgesetzt.



Nach zweimaliger Vakuumdestillation erhielt ich in 52%iger Ausbeute den gewünschten Orthoester 6, der die erwartete Analyse lieferte. (NMR-Spektrum Abb. Nr. 1)

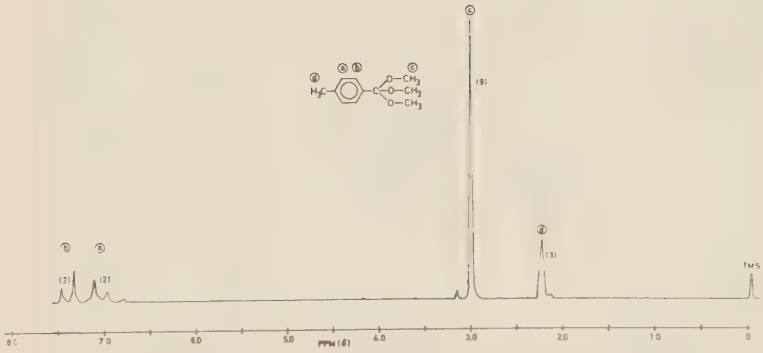
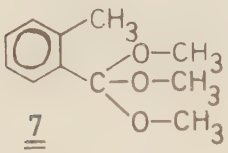
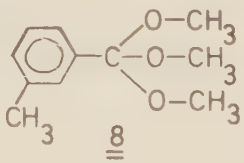


Abb. Nr. 1: NMR-Spektrum von 4-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 6 in $DCCl_3$

Da diese Synthese so gut ablief, wurden die 2- und 3-Methyl-Verbindungen auf dem gleichen Wege dargestellt.



7



8

Sie konnten ebenfalls in Ausbeuten von 35 bzw. 55% erhalten werden. Abb. Nr. 2 und Nr. 3 zeigen die NMR-Spektren dieser beiden Substanzen. 2-Methyl- 7 und 3-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 8 waren bisher noch nicht bekannt.

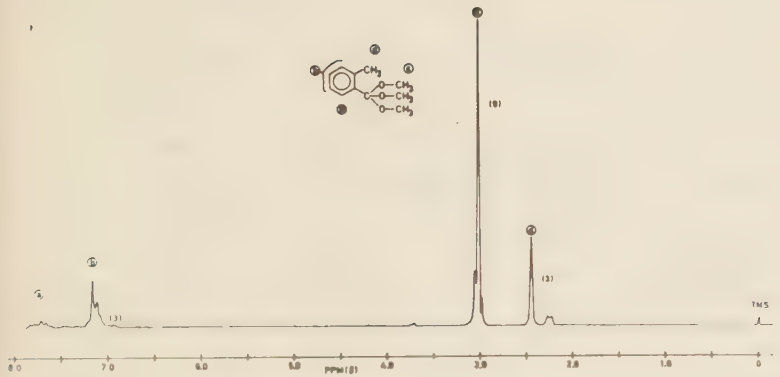


Abb. Nr. 2: NMR-Spektrum von 2-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 7 in $DCCl_3$
(Verunreinigung siehe Seite 56)

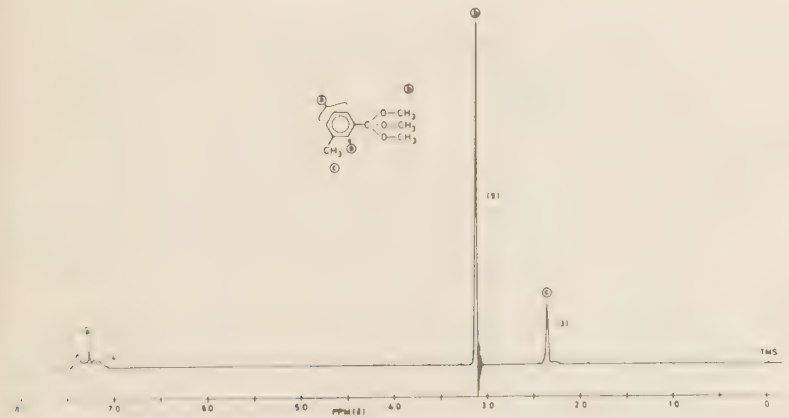
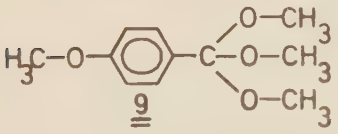


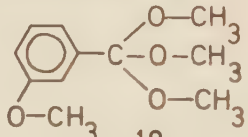
Abb. Nr. 3: NMR-Spektrum von 3-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 8 in $DCCl_3$

2. 3- und 4-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester

4-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 9 wurde von H. Kwart und M.B. Price [11] schon beschrieben, die ihn ebenfalls aus dem Nitril dargestellt hatten. Ich habe den 3-Methoxy- und 4-Methoxy-orthoester wiederum über



9



10

die Grignard-Verbindung aus Bromanisol mit Orthokohlensäureester dargestellt. Dabei wurden 32% der theoretischen Ausbeute der 3-Methoxy- 10 und 34% der 4-Methoxy-

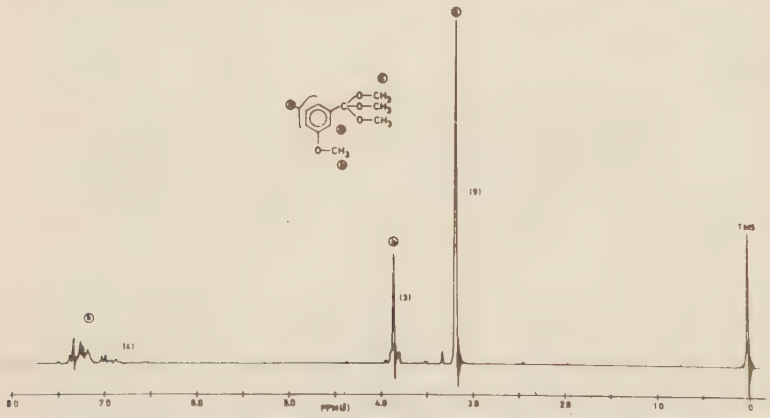


Abb. Nr. 4: NMR-Spektrum von 3-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 10 in $DCCl_3$

(Verunreinigung siehe Seite 58)

Verbindung 9 erhalten. Die NMR-Spektren dieser beiden Orthoester zeigen Abb. Nr. 4 und Nr. 5.

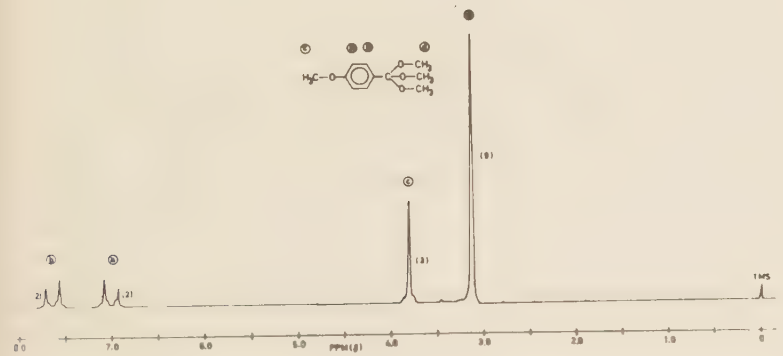
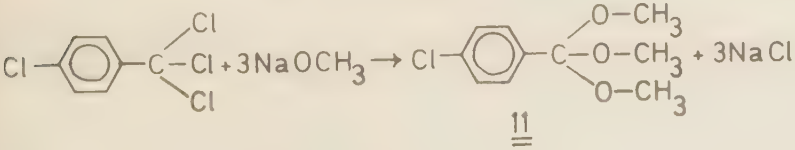


Abb. Nr. 5: NMR-Spektrum von 4-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 9 in $DCCl_3$

3- und 4-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester

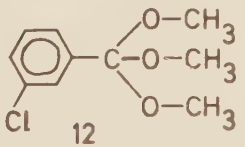
Der 4-Chlor-ortnoester 11 wurde nach der von H. Kwart und M.B. Price [11] genannten Vorschrift aus dem Trichlormethylderivat durch Umsetzung mit Natriummethylat in Methanol in über 80%iger Ausbeute gewonnen.



11

Ich habe in Analogie dazu erstmalig auch die 3-Chlor-

Verbindung 12 darstellen können.



12

Den 3-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester erhielt ich in 67%iger Ausbeute. Abb. Nr. 6 und Nr. 7 zeigt die NMR-Spektren von 3- und 4-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester.

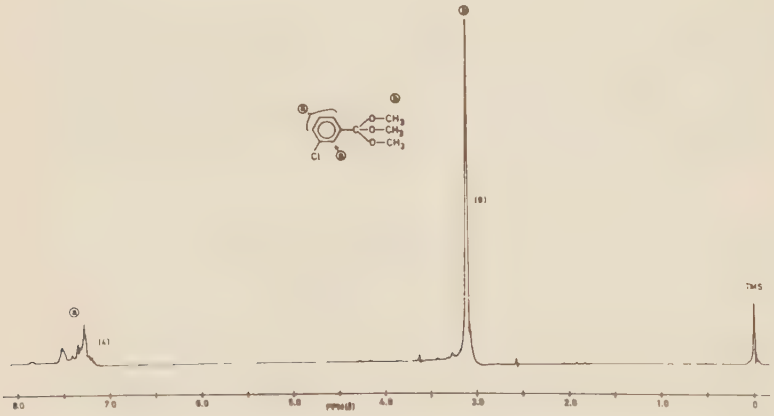


Abb. Nr. 6: NMR-Spektrum von 3-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 12 in $DCCl_3$

4. 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester

Um diesen Orthoester, der bisher unbekannt war, darzustellen, bin ich von p-Tolunitril ausgegangen, das nach

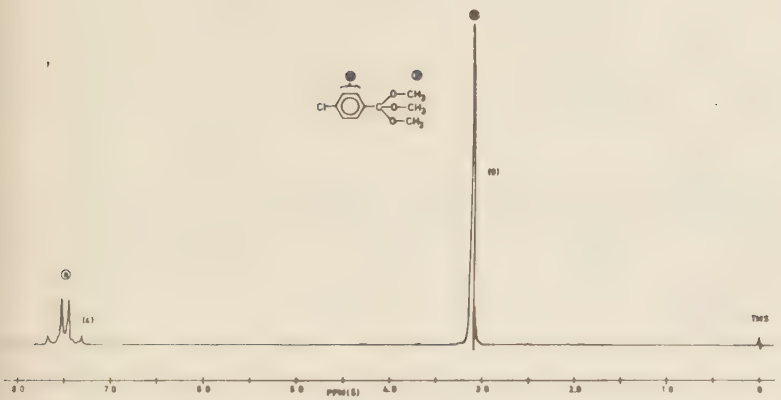
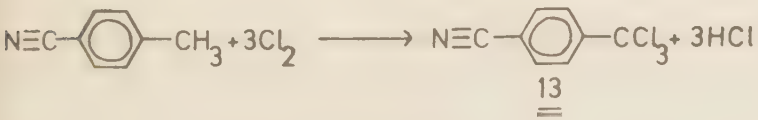


Abb. Nr. 7: NMR-Spektrum von 4-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 11 in $DCCl_3$

einer Patentvorschrift[12] zum p-Cyano-benzotrichlorid 13 chloriert wird.



13

Dieses habe ich dann mit Natriummethylat in Methanol zum Orthoester 14 umgesetzt.

14

Um den 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester 14 in

guter Ausbeute zu erhalten, muß nach dem Zusammengeben der Komponenten der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und einige Tage am Rückfluß gekocht werden, da die Umsetzung sonst nur unvollständig abläuft und viel nicht umgesetztes Trichlorid zurückgewonnen wird. Nach der Vakuumdestillation erhielt ich ein Öl, dessen NMR-Spektrum Abb. Nr. 8 zeigt, daß der gewünschte Orthoester vorliegt, und zwar in einer Ausbeute von 80%.

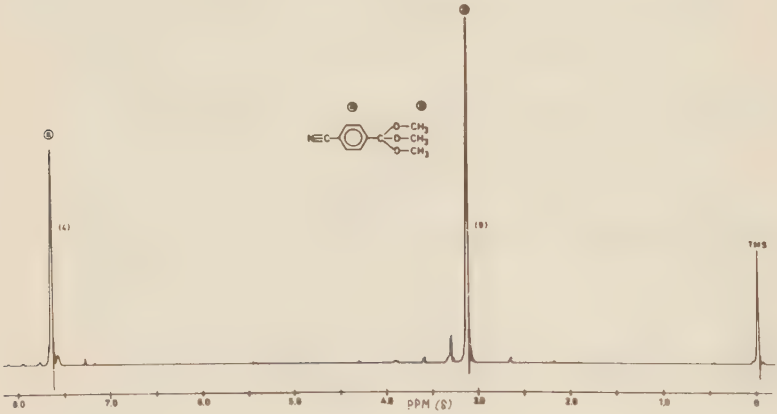
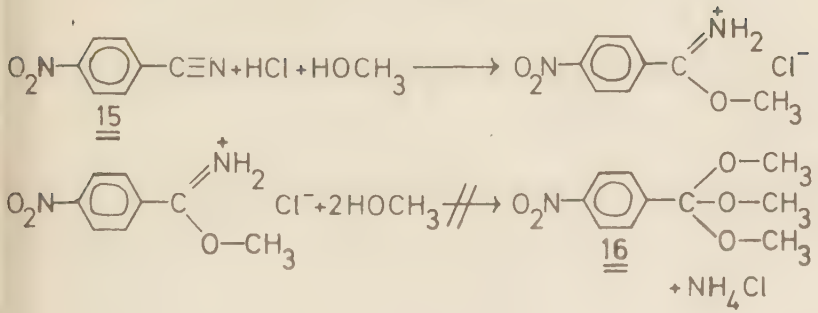


Abb. Nr. 8: NMR-Spektrum von 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester 14 in $DCCl_3$ (Verunreinigung siehe Seite 61)

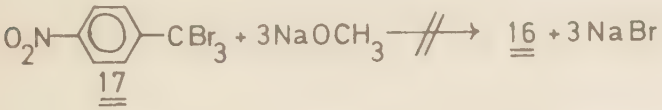
5. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester

Die Darstellung dieses Orthoesters ist in der Literatur beschrieben worden [11]. Trotz vieler Mühen gelang es mir aber nicht, aus 4-Nitrobenzonitril 15, der Vorschrift

entsprechend, den Orthoester 16 zu erhalten.



Da in der Literatur [13] die Darstellung von 4-Nitro-benzotribromid und Trichlorid angegeben ist, versuchte ich zuerst aus dem 4-Nitro-benzotribromid 17 mit Natriummethylat den Orthoester zu erhalten.



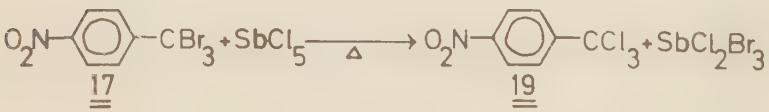
Auch unter verschärften Bedingungen fand keine Umsetzung statt, und das eingesetzte 4-Nitro-benzotribromid wurde zurückernalten. Das Ausbleiben der Reaktion mag durch den elektronenanziehenden Effekt der NO_2-Gruppe, wie auch durch die Raumerfüllung der drei Bromatome bedingt sein, so daß ihre Substitution durch Methoxylgruppen sehr erschwert ist.

Ich habe daher die Darstellung über die Trichlormethyl-Verbindung versucht. Für die Synthese von 4-Nitro-benzotrichlorid werden in der Literatur [14,15] zwei Wege an-

gegeben:

1. L.M. Yagupol'skii und Mitarbeiter [14] gehen von 4-Nitro-benzotrifluorid 18 aus und setzen dieses mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und Acetylchlorid zum gewünschten Produkt 19 um.

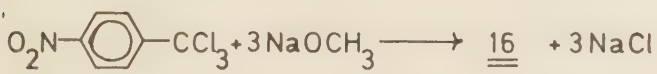
2. A. Burawoy und E. Spinner [15] gehen von 4-Nitro-benzotribromid 17 aus und setzen es mit Antimon-pentachlorid um, wobei sie in 22%iger Ausbeute die gewünschte Trichlormethyl-Verbindung 19 erhalten.



Da ich 4-Nitro-benzotribromid schon für den oben angegebenen Versuch dargestellt hatte, die Vorschrift von A. Burawoy aber eine zu geringe Ausbeute lieferte, benutzte ich anstelle von Antimonpentachlorid wasserfreies Antimontrichlorid. Hierbei erhielt ich in über 70%iger Ausbeute 4-Nitro-benzotrichlorid 19.

Aus dem 4-Nitro-benzotrichlorid ließ sich dann mit Natriummethylat in 40%iger Ausbeute der gesuchte 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 16 darstellen. Dieser

fiel zuerst als gelbes Öl an, das aber nach längerer



Zeit kristallin wurde. Der Schmelzpunkt liegt mit 63° weitaus niedriger, als der von H. Kwart und M.B. Price [11] angegebene (88 - 90°). Da die Analysen und Spektren (NMR-Spektrum Abb. Nr. 9) aber ergeben, daß die von mir erhaltene Substanz rein ist, muß geschlossen werden, daß die von H. Kwart und M.B. Price beschriebene Verbindung nicht einheitlich ist, sondern aus einem mit normalem Carbonsäureester verunreinigten Orthoester besteht, zumal der von ihnen angegebene Schmelzpunkt von 88 - 90° nur sechs Grad unter dem Schmelzpunkt

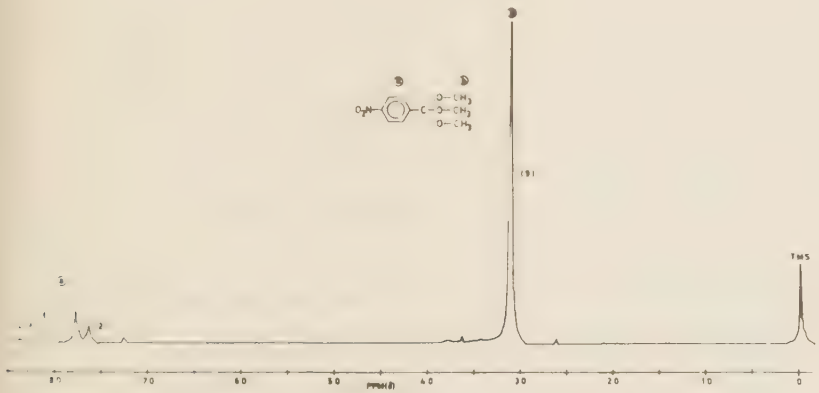
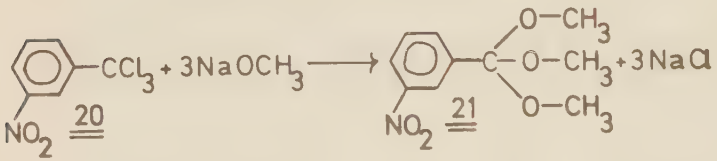


Abb. Nr. 9: NMR-Spektrum von 4-Nitro-orthobenzoesäuretrimethylester in $DCCl_3$ ($HCCl_3$ 7,3 ppm ( )

des 4-Nitro-benzoesäuremethylesters (Schmelzpunkt 96°) liegt.

6. 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester

Um zu dem 3-Nitro-orthoester 21 zu gelangen, ging ich von 3-Nitro-benzotrifluorid aus und setzte dieses nach der Vorschrift von L.M. Yagupol'skii [14] zum 3-Nitro-benzotrichlorid 20 um. Dieses wurde dann mit Natrium-methylat behandelt, um den Orthoester zu erhalten.



Nach dem Aufarbeiten erhielt ich ein gelbes Öl, dessen NMR-Spektrum Abb. Nr. 10 zeigt, und das im IR-Spektrum die NO_2-Banden und Ätherschwingungen aufweist. Nach dem NMR-Spektrum mußte es sich um ein Gemisch von mehreren Substanzen handeln. Daher wurde eine Probe des Öls an Kieselgel mit Cyclohexan-Benzol chromatographiert, wobei zwei kristalline Verbindungen erhalten wurden. Diese beiden Substanzen zeigen im IR-Spektrum Carbonyl-, Nitro- und Ätherbanden. Die eine Verbindung lieferte auch ein Dinitrophenylhydrazon. Mit diesen Angaben und an Hand der NMR-Spektren Abb. Nr. 11 und Nr. 12 konnte

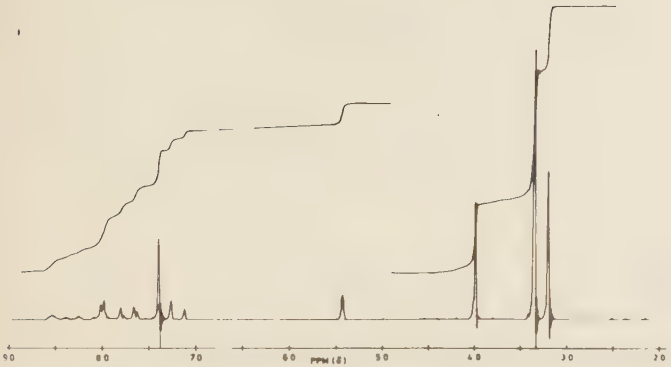


Abb. Nr. 10: NMR-Spektrum des Gemisches von 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester und 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal

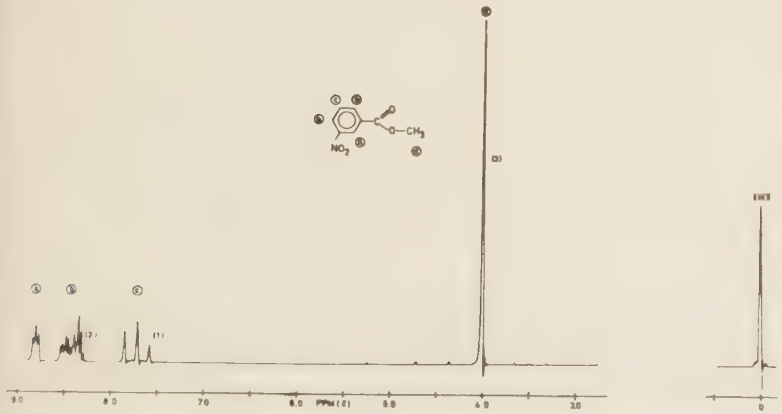


Abb. Nr. 11: NMR-Spektrum von 3-Nitro-benzoesäure-methylester in $DCCl_3$

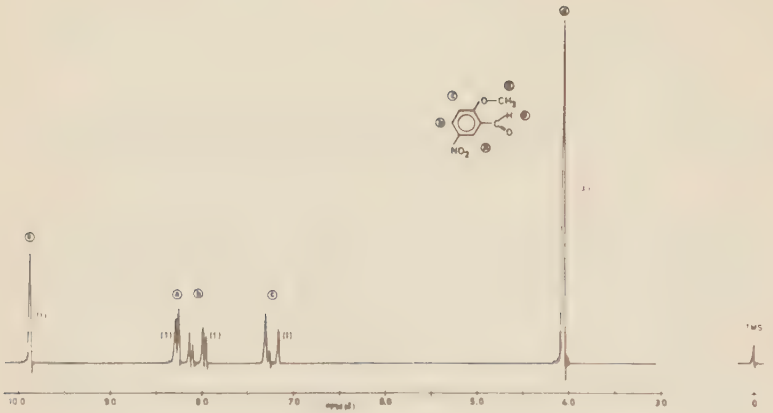
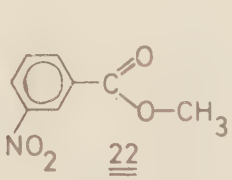
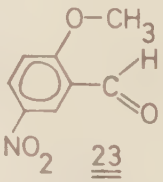


Abb. Nr. 12: NMR-Spektrum von 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd in $DCCl_3$ ($HCCl_3$ 7,28 ppm (δ)

ich die beiden nach der Chromatographie erhaltenen kristallinen Verbindungen als 3-Nitro-benzoesäuremethylester 22 und 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd 23 identifizieren.



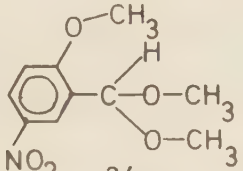
22



23

Der Schmelzpunkt des Aldehyds stimmte mit dem in der Literatur [16] angegebenen Wert überein. Auch der Schmelzpunkt des Dinitrophenylhydrazons war dort angegeben. Bei der Chromatographie an aktivem Kieselgel gehen Orthoester

und Acetale leicht in die Ester bzw. Aldehyde über. Diese Erkenntnis läßt eine Deutung des NMR-Spektrums Abb. Nr. 10 zu. Das nach dem Aufarbeiten der Reaktionsmischung erhaltene gelbe Öl konnte ich somit als ein Gemisch von 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 21 und 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal 24 deuten.



24

Durch mehrmalige Vakuumdestillation konnten die beiden Substanzen getrennt werden und lieferten die richtigen Analysenwerte und NMR-Spektren (Abb. Nr. 13 und Nr. 14). Sie entstehen im Verhältnis 1 : 3 in einer Gesamtausbeute von 85%. Das 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal 24 wurde nach einiger Zeit kristallin und zeigte auch den in der Literatur [17] genannten Schmelzpunkt.

Die Bildung des 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylesters ist durch den Ersatz der drei Chloratome durch Methoxylgruppen zu erklären und entsprach auch der gewünschten Reaktion. Die Bildung des Acetals, bei der eine Reduktion der Trichlormethylgruppe zu einer Dichlormethyl-

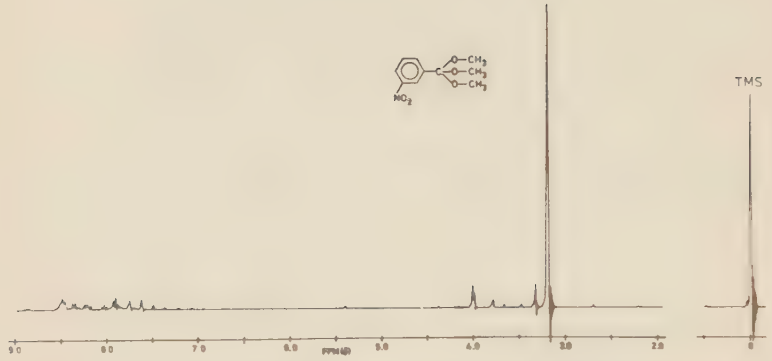


Abb. Nr. 13: NMR-Spektrum von 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 21 in $DCCl_3$ verunreinigt mit Verbindung 24

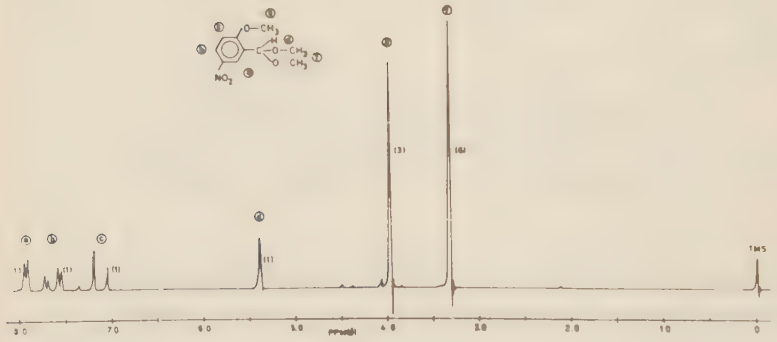
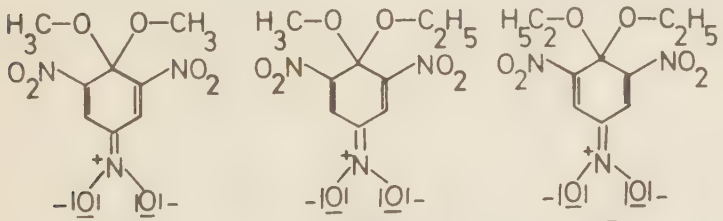


Abb. Nr. 14: NMR-Spektrum von 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal 24 in $DCCl_3$

gruppe eingetreten sein muß, blieb aber zunächst unverständlich. Im Folgenden wird daher versucht, diese ungewöhnliche und bisher unbekannte Reaktion zu deuten.

Nach J. Meisenheimer [18] entstehen durch Anlagerung von Kaliummethylat und -äthylat an Trinitroanisol oder Trinitrophenetol die folgenden Verbindungen:

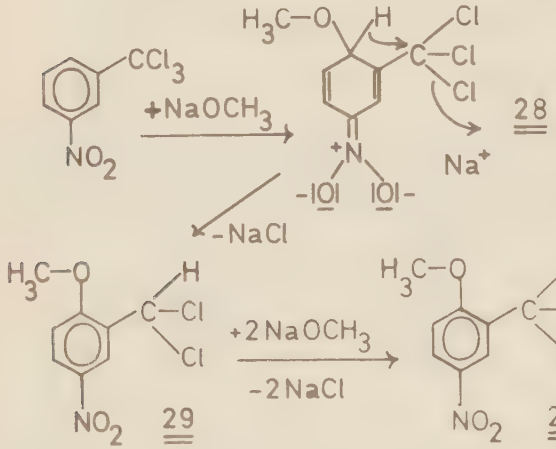


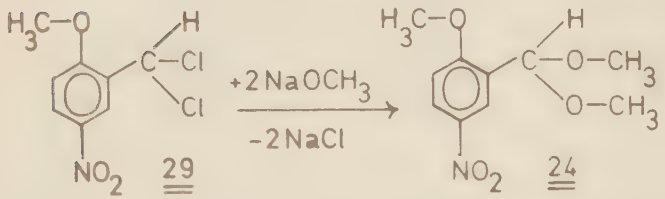
25 26 27

Ihre Konstitution konnte in neuerer Zeit durch NMR-Untersuchungen bestätigt werden [19,20]. W.E. Byrne, E.J.Fendler und Mitarbeiter [21] haben entsprechende Umsetzungen auch mit Dinitroanisol und Dinitrophenetol ausführen können. In dem hier vorliegenden Fall kann angenommen werden, daß auch die Trichlormethylgruppe ähnlich wie eine Nitrogruppe als stark elektronenanziehende Gruppe wirkt, so daß Natriummethylat beim 3-Nitro-benzotrichlorid 20 nicht nur die Chloratome der CCl_3-Gruppe verdrängen, sondern sich auch nucleophil zu einem Meisenheimer-Komplex addieren kann. Tatsächlich färbt sich bei der Zusammengabe der Komponenten die Lösung rotbraun; bei

den Trinitroverbindungen tritt mit Natriummethylat eine tiefrote Farbe auf.

Ich nehme also an, daß zunächst durch nucleophile Addition eines Methylat-Ions an 3-Nitro-trichlormethyl-benzol die Verbindung 28 entsteht.

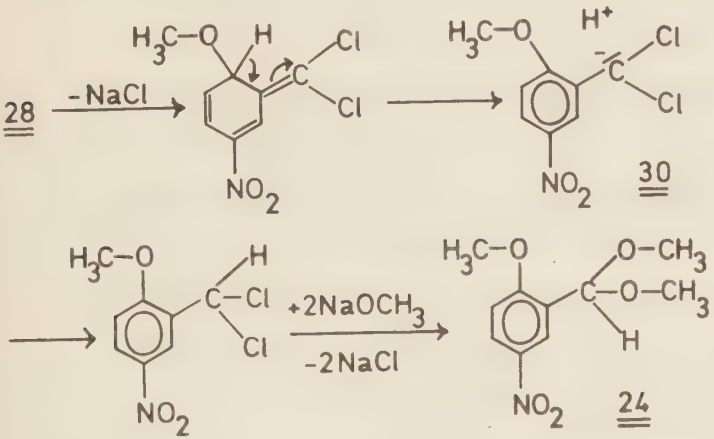




Durch Übertragung des Hydrid-Ions von C-4 unter Verdrängung eines Chlor-Ions an der in ortho-Stellung stehenden CCl_3-Gruppe bildet sich unter gleichzeitiger Rearomatisierung 1-Methoxy-2-dichlormethyl-4-nitrobenzol 29. Die $CHCl_2$-Gruppe wird schließlich durch weitere Methylatreste in der üblichen Weise zur $CH(OCH_3)_2$-Gruppe substituiert.

Ein sicherer Beweis für diesen Reaktionsverlauf besteht noch nicht. Führt man die Reaktion in am Sauer-

stoffatom deuterierten Methanol durch, so läßt sich im Endprodukt kein Deuterium feststellen. Dieses schließt eine Reduktion der Trichlormethylgruppe auf einem Wege aus, bei der Protonen aus dem Lösungsmittel in das Molekül eingebaut werden, wie dies etwa bei einer Zwischenverbindung 30 der Fall sein könnte.



Zur genauen Untersuchung der neuartigen intramolekularen Hydridverschiebung müßte man von einem in para-Stellung zur Nitrogruppe deuterierten meta-Trichlormethyl-nitrobenzol ausgehen und untersuchen, ob unter den Reaktionsbedingungen das Deuteriumatom tatsächlich an die benachbarte CCl_3-Gruppe wandern kann. Diese Versuche wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr in Angriff genommen.

7. Orthoameisensäure-triphenylester

Orthoameisensäure-triphenylester 31 kann nach einer von H. Scheibler und M. Depner [22] ausgearbeiteten Vorschrift auf dem folgenden Wege synthetisiert werden. Man geht aus von Dichloressigsäure und setzt dieses mit Natriumphenolat um zur Diphenoxyessigsäure 32.

$$Cl_2CH-COOH + 2\,NaOC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5O)_2CH-COOH + 2\,NaCl$$

32

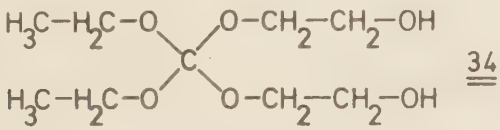
Aus dieser Säure stellt man dann das Säurechlorid dar, das durch Erhitzen im Vakuum Kohlenoxyd abspaltet und in Diphenoxychlormethan 33 übergeht. Aus diesem kann man mit Phenol und Pyridin als Base den Orthoameisensäure-triphenylester 31 als gut kristallisierende Verbindung erhalten.

33 31

8. Synthesen von cyclischen Orthokohlensäureestern

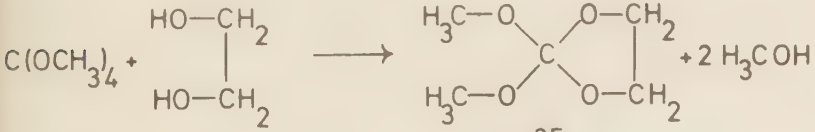
H. Morschel [23] beschreibt in seiner Arbeit die Darstellung von 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolan aus Orthokohlen-

säure-tetraäthylester und Äthylenglykol mit einer Spur Sulfosalizylsäure. Er erhält dabei noch eine feste Substanz, der er die Struktur 34 zuschreibt, ohne sie allerdings durch nähere Angaben zu charakterisieren.



34

Ich habe auf dem von H. Morschel angegebenen Syntheseweg für einen späteren Versuch zu Vergleichszwecken aus Orthokohlensäure-tetramethylester und Äthylenglykol 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 35 dargestellt, dessen NMR-Spektrum Abb. Nr. 15 zeigt.



35

Dabei erhielt ich neben der gesuchten Verbindung in ca. 20%iger Ausbeute eine kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 125°. Die Aufklärung dieser Substanz gelang leicht, denn das NMR-Spektrum zeigte lediglich ein Singulett im Bereich der aliphatischen Protonen. Im IR-Spektrum war keine Carbonyl-Bande zu erkennen sondern nur die Ätherschwingungen. Die Elementaranalyse lieferte dann den Beweis, daß es sich um den

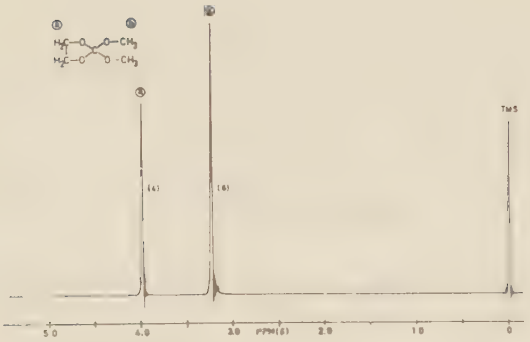
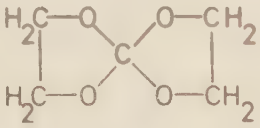


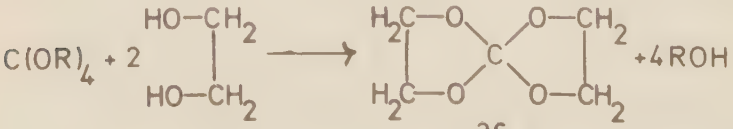
Abb. Nr.15: NMR-Spektrum von 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 35 in $DCCl_3$

bicyclischen Orthoester der Struktur 36 handelte.



36

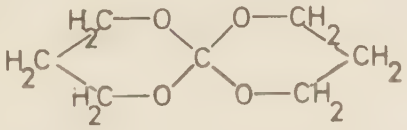
Ich nehme daher an, daß auch H. Morschel nicht die Verbindung 34 erhalten hat, sondern die Verbindung 1,4,6,9-Tetraoxa-spiro(4,4)nonan 36. In beiden Fällen wurde nämlich ein Orthokohlensäureester mit Äthylen-



36

glykol zur Reaktion gebracht.

Schließlich habe ich versucht, auf dem gleichen Wege aus Orthokohlensäure-tetramethylester und Trimethylenglykol 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxan darzustellen. Hierbei erhielt ich nicht den gemischten Kohlensäureorthoester, sondern nur eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 136°, die an Hand der Spektren (Abb. Nr.16) und Elementaranalyse als 1,5,7,11-Tetraoxa-spiro-(5,5) undecan 37 identifiziert wurde.



37

Daneben entstand noch ein Öl, das möglicherweise den gesuchten Orthoester enthält, doch konnte hierfür kein sicherer Anhaltspunkt gefunden werden.

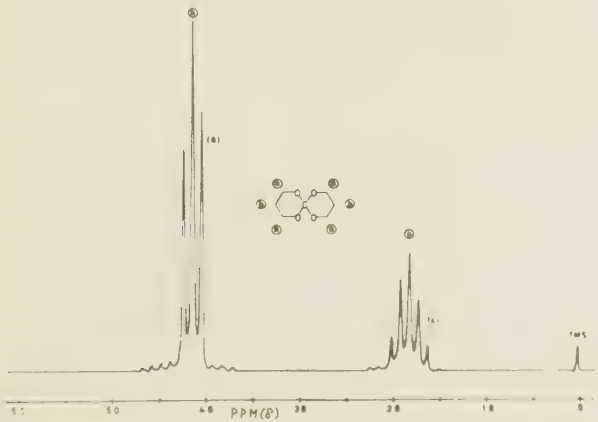
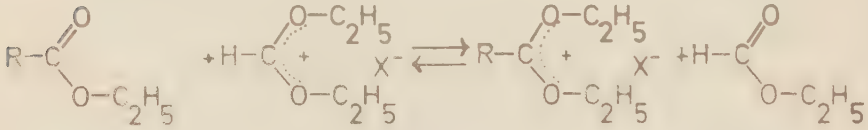


Abb. Nr. 16: NMR-Spektrum von 37 in $DCCl_3$

IV. Dimetnoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroborate

Die Darstelung der Dialkoxycarbonium-Salze ist auf mehreren Wegen durchführbar. Man kann von den Carbonsäureäthylestern ausgehen und diese nach S. Kabuß [3] mit einem anderen Diäthoxy-carboniumsalz umsetzen, wobei man den niedriger siedenden Ameisensäureäthylester aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

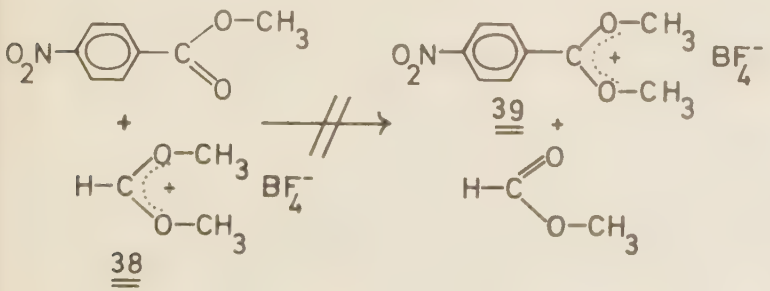


Ein weiterer Weg ist der, daß man den Orthoester mit Antimonpentachlorid zur Reaktion bringt [1]. Dabei erhält man die Hexachloroantimonate. Diese Reaktion läßt sich, wie ich festgestellt habe, nicht bei den Orthoanissäureestern durchführen, da diese mit Antimonpentachlorid tiefblaue Lösungen liefern, aus denen ich kein Dimethoxycarbonium-hexachloroantimonat isolieren konnte.

Zu den Tetrafluoroboraten kann man auf die folgende Art gelangen. Man setzt den Orthoester entweder mit Bortrifluorid-Ätherat oder mit ätherischer HBF_4 um. Der letztere Weg ist oftmals der günstigere, da hier bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden kann, so daß keine oder nur im untergeordneten Maße Nebenprodukte auftreten.

Aus den oben genannten aromatischen Orthoestern konnte ich in den meisten Fällen mit ätherischer HBF_4 die kristallinen Salze in recht guten Ausbeuten darstellen. Die Orthoester werden dazu in Methylenchlorid oder Äther gelöst, in dem von C.P. Heinrich [8] beschriebenen Gefäß unter Stickstoff auf -70° abgekühlt und dann unter Rühren mit der berechneten Menge ätherischer HBF_4 versetzt. Schon nach kurzer Zeit fallen die Salze kristallin aus. Sie werden dann abgesaugt, mit Methylenchlorid oder Äther gewaschen und am Schluß mit einem Stickstoffstrom trockengeblasen.

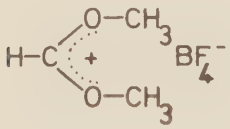
Im Falle von 4-Cyano-, 4-Nitro- und 3-Nitro-orthobenzoesäuretrimethylester gelang es nicht, die Dimethoxyarylcarbonium-tetrafluoroborate in Substanz zu isolieren. Diese Salze wurden nur in Lösung dargestellt und an Hand ihrer NMR-Spektren charakterisiert. Auch ein Versuch, das Dimethoxy-4-nitrophenyl-carbonium-tetrafluoroborat 39 durch Umsetzung von 4-Nitro-benzoesäuremethyl-



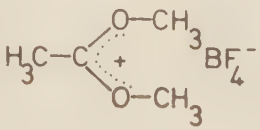
ester mit Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat 38 in Substanz zu isolieren, schlug fehl. Hierbei wurden nur die Ausgangsverbindungen zurückerhalten.
Die auf die oben angegebene Weise von mir erstmalig dargestellten Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroborate sind im trockenen Zustand im Kühlschrank unter Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit haltbar. Alle Salze sind in der Lage 2,6-Dimethyl-4-pyron zum entsprechenden 2,6-Dimethyl-4-methoxy-pyrylium-tetrafluoroborat 5 unter gleichzeitiger Bildung der Benzoesäuremethylester zu alkylieren. Mit Wasser und Alkoholen zersetzen sich die Carboniumsalze unter Bildung der Ester.

V. Aliphatische Alkoxycarbonium-tetrafluoroborate

Auf die zuvor angegebene Weise gelang es mir, Dimethoxy-carbonium- 38 und Dimethoxy-methyl-carbonium-tetrafluoroborat 40 rein darzustellen.



38



40

Abb. Nr. 17 und Nr. 18 zeigt deren NMR-Spektren. Die entsprechenden Hexachlorantimonate waren schon von

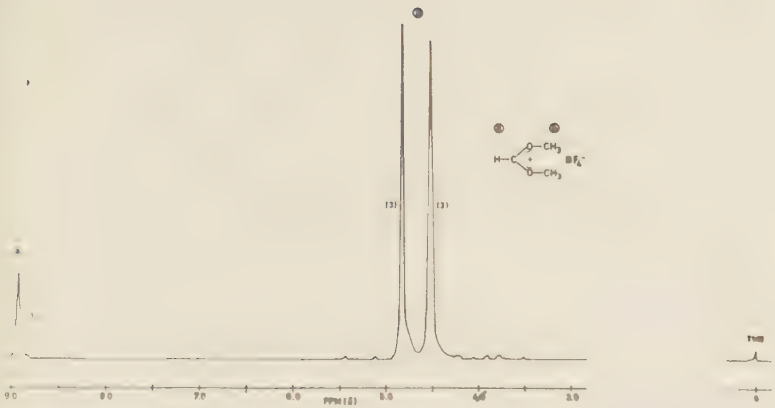


Abb. Nr. 17: NMR-Spektrum von Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat 38 in flüssigem SO_2

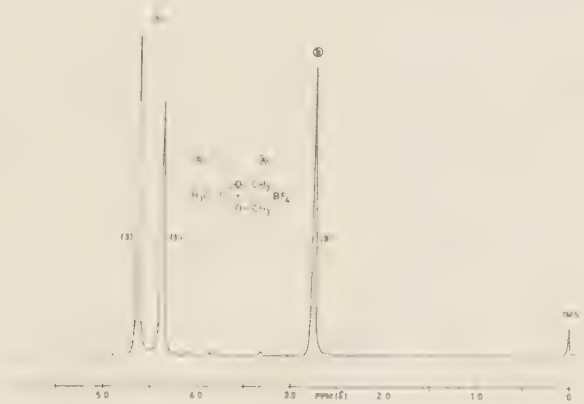
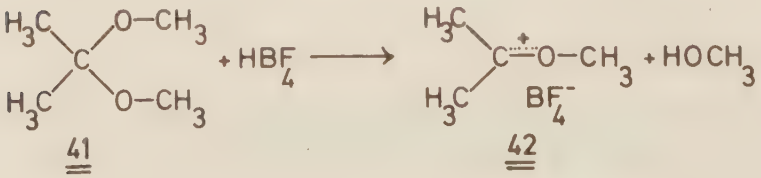


Abb. Nr. 18: NMR-Spektrum von Dimethoxy-methyl-carbonium-tetrafluoroborat 40 in flüssigem SO_2 bei -20°

F. Kunert [6] als gut kristallisierende Verbindungen erhalten worden. R.F. Borch [24] beschreibt die Darstellung von Dimethoxycarbonium-tetrafluoroborat 38, der erst unter 10° fest wird, als er den Orthoester mit Bortrifluorid umsetzte. Ich habe jedoch eine kristallisierte Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 48° gefunden.

Aus Orthoameisensäure-trimethylester und Bortrifluorid-Ätherat erhielt ich nur ein bei -70° fest werdendes Öl, das zwar die Eigenschaften des Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborats zeigt, nach dem NMR-Spektrum jedoch aus einem Gemisch von Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat, Diäthyläther, Ameisensäuremethylester und weiteren Oxoniumsalzen besteht.

B.G. Ramsey und R.W. Taft [25] haben Dimethyl-methoxy-carbonium-hydrogensulfat aus Acetondimethylketal und 30% $SO_3 \cdot H_2SO_4$ in Lösung dargestellt. Als ich Acetondimethylketal 41 mit ätherischer HBF_4 bei -70° umsetzte, gelang es mir, das Dimethyl-methoxy-carbonium-fluoroborat 42 als feste Verbindung zu erhalten.



41 42

Dieses Salz ist aber nur unter -10° haltbar, bei höheren

Temperaturen zersetzt es sich sofort. Sein NMR-Spektrum wird in Abb. Nr. 19 gezeigt.

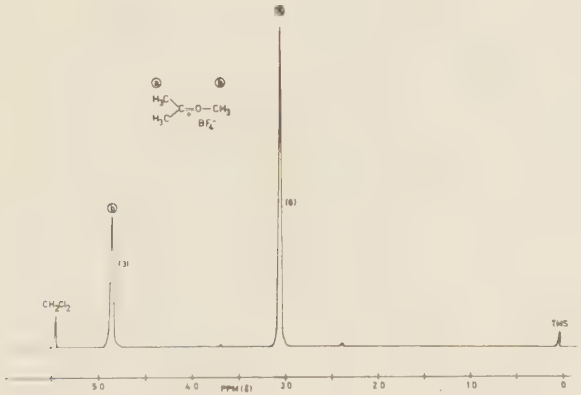
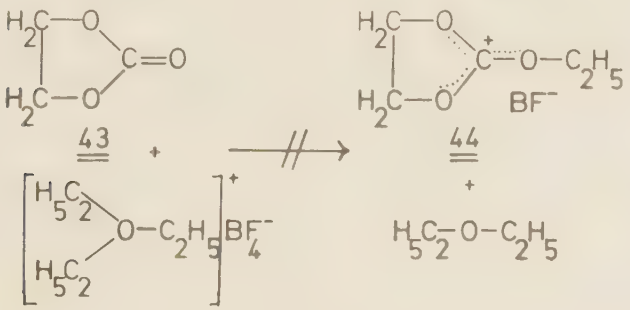


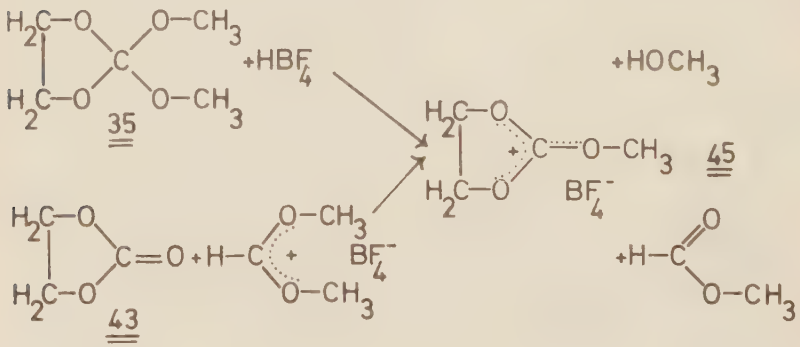
Abb. Nr. 19: NMR-Spektrum von Dimethyl-methoxy-carbonium-tetrafluoroborat 42 in flüssigem SO_2

Äthylenglykolcarbonat 43 läßt sich, wie u. Morschel [23] zeigte, nicht mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat zum 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-tetrafluoroborat 44 alkylieren.



Die Verbindung ist jedoch aus 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolan leicht zugänglich. Nach C.P. Heinrich [8] eignet sich hierfür besonders ätherische HBF_4.

Da nach den früheren Ausführungen die Dialkoxy-carbonium-fluoroborate stärkere Alkylierungsmittel sein sollten, als die Trialkyl-oxoniumsalze, habe ich versucht, Äthylenglykolcarbonat unmittelbar in das entsprechende cyclische Trialkoxy-carboniumsalz überzuführen. Tatsächlich gelang es mir, durch Zusammengeben einer Suspension von Dimethoxy-carboniumfluoroborat 38 in Methylenchlorid bei Zugabe von Äthylencarbonat nach einigen Stunden beim Erwärmen auf 40° die Alkylierung zu erzwingen. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab, die nach dem Waschen mit Methylenchlorid und Trocknen das gleiche NMR-Spektrum (Abb. Nr. 20) ergaben, wie das nach der Methode von C.P. Heinrich aus 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 35 mit ätherischer HBF_4 hergestellte Salz.



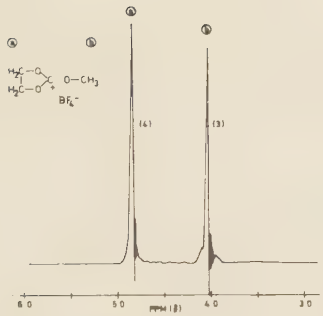
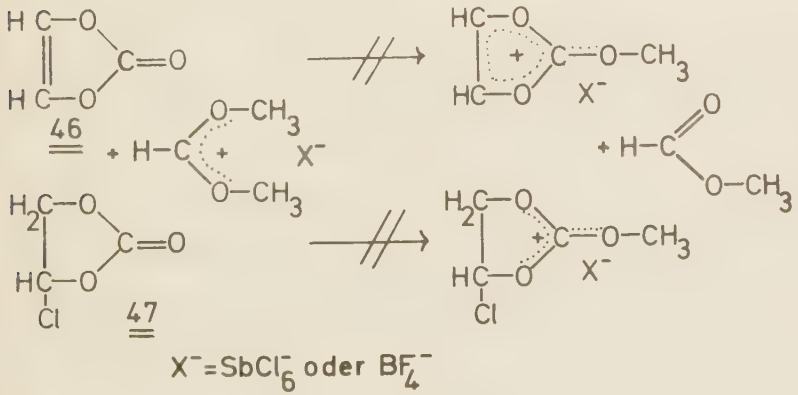


Abb. Nr. 20: NMR-Spektrum von 2-Methoxy-1,3-dioxolenium-tetrafluoroborat 45 in flüssigem SO_2

Nachdem diese Alkylierung so glatt verlaufen war, wollte ich auch noch das schon von C.P. Heinrich [8] gesuchte unsubstituierte 1,3-Dioxolium-System darstellen.



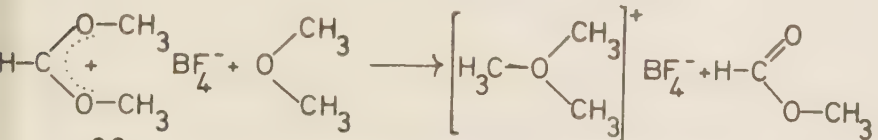
Ich habe dazu versucht, sowohl Vinylencarbonat 46 als auch Monochloräthylencarbonat 47 mit Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat zu alkylieren. Dieses gelang jedoch weder mit dem Tetrafluoroborat noch mit dem Hexachloroantimonat. In allen Fällen wurde das Salz unverändert zurückerhalten.

Die Darstellung der Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborate aus den verschiedenen, oben beschriebenen Orthoestern gelang mit ätherischer HBF_4 bei -70° gut. Da diese Salze zum Teil hervorragende Methylierungseigenschaften zeigen, wurde versucht, ob es nicht gelingen könnte, auch ein Diphenoxy-carbonium-tetrafluoroborat 48 darzustellen.

Dieses sollte dann die Eigenschaft zeigen, Phenylgruppen zu übertragen. Nach der schon oben angegebenen Vorschrift von H. Scheibler und M. Depner [22] wurde daher der Ameisensäure-triphenylester dargestellt. Bei der Umsetzung dieses Orthoesters bei -70° mit ätherischer HBF_4 oder mit Bortrifluorid-Ätherat färbte sich die Lösung sofort tiefrot. Es wurde aus der Lösung auch eine rote Substanz isoliert, deren Struktur aber noch nicht aufgeklärt werden konnte, bei der es sich aber

nicht um ein von dem Orthoameisensäureester abgeleitetes Salz handelt.

H. Meerwein [2] hat schon berichtet, daß Dialkoxy-carboniumsalze in der Lage sind, Äther zu alkylieren. Triäthyl-oxonium-hexachloroantimonat entsteht bei der Reaktion von Orthoameisensäure-trimethylester mit Antimonpentachlorid in Äther. Da ich für einen Versuch Trimethyl-oxonium- tetrafluoroborat in sehr reiner Form haben wollte, bin ich von Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat 38 ausgegangen, welches in Methylenchlorid suspendiert wurde und habe bei Zimmertemperatur Dimethyläther eingeleitet. Nach einigen Stunden wurde filtriert, mit Methylenchlorid gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise vollkommen Äther-freies Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat 49 in 55%iger Ausbeute.



38 49

Der Vorteil dieser Darstellungsweise liegt darin, daß hierbei das Oxoniumsalz ganz ätherfrei und trocken gewonnen werden kann.

VI. Diskussion der NMR-Spektren

L.P. Hammett [26] hat aus den Dissoziationskonstanten verschieden substituierter Benzoesäuren die Substituentenkonstanten σ für die einzelnen Substituenten berechnet. D.H. McDaniel und H.C. Brown [27] haben die Konstanten neu berechnet und die in Tabelle Nr. 1 aufgeführten Werte gefunden.

Substituent	σ-para	σ-meta
H_3CO-	-0,268	0,115
H_3C-	-0,170	-0,069
Cl-	0,227	0,373
N≡C-	0,660	
NO_2-	0,778	0,710

Tabelle Nr. 1: σ-Konstanten nach McDaniel und Brown [27]

Da im NMR-Spektrum die Lage eines Protonensignals abhängig ist von der chemischen Umgebung des Protons, so sollten auch die Protonen der Estermethoxylgruppe der verschieden substituierten Benzoesäure-methylester entsprechend der Hammett'schen Substituentenkonstanten eine unterschiedliche chemische Verschiebung zeigen.

Um die NMR-Spektren der untersuchten Ester vergleichen

zu können, wurden alle Spektren unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Es wurde das NMR-Gerät Varian S-60 A benutzt. Die Proben wurden in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und bei -20° mit Tetramethylsilan als internem Standard vermessen.

Tabelle Nr. 2 gibt die Lage der Estermethoxylprotonen der verschiedenen Benzoesäureester an. Zeichnet man diese gefundenen Werte gegen die von D.H. McDaniel und H.C. Brown [27] bestimmten Hammettkonstanten auf (Abb. A), so erkennt man, daß eine recht gute Übereinstimmung zustande kommt. Für die substituierten Benzoesäuremethylester ließ sich somit zeigen, daß eine Abhängigkeit zwischen Hammettkonstante σ und NMR-Signal besteht.

Substituent	para	meta
H_3CO-	3,84 ppm (δ)	3,91 ppm (δ)
H_3C-	3,86 "	3,86 "
H-	3,89 "	3,89 "
Cl-	3,89 "	3,91 "
N≡C-	3,94 "	
NO_2-	3,98 "	4,00 "

Tabelle Nr. 2: Chemische Verschiebungen der Estermethoxylprotonen substituierter Benzoesäuren

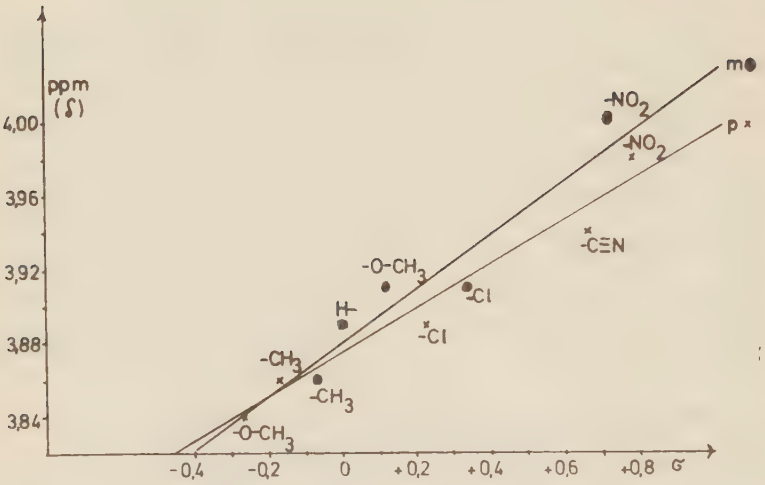


Abb. A

Als nächstes habe ich dann die NMR-Spektren der Orthoester unter den gleichen Bedingungen vermessen.

Substituent	para	meta
H_3CO-	3,05 ppm (δ)	3,07 ppm (δ)
H_3C-	3,06 "	3,04 "
H-	3,06 "	3,06 "
Cl-	3,05 "	3,07 "
N≡C-	3,09 "	
NO_2-	3,10 "	3,12 "

Tabelle Nr. 3: Chemische Verschiebungen der Methoxylprotonen substituierter Orthobenzoesäuren

In Tabelle Nr. 3 sind die Ergebnisse der chemischen Verschiebungen der Protonensignale der Methoxylgruppen der aromatischen Orthoester angegeben. Da die chemische Verschiebung für die Methoxylprotonen so gering ist, muß angenommen werden, daß die Substituenten im Benzolkern keinen wesentlichen Einfluß mehr ausüben. Möglicherweise hängt dieses auch mit der räumlichen Struktur der Orthoester zusammen, bei denen die drei Methylgruppen nicht mehr in der π-Ebene des Benzolringes liegen können.

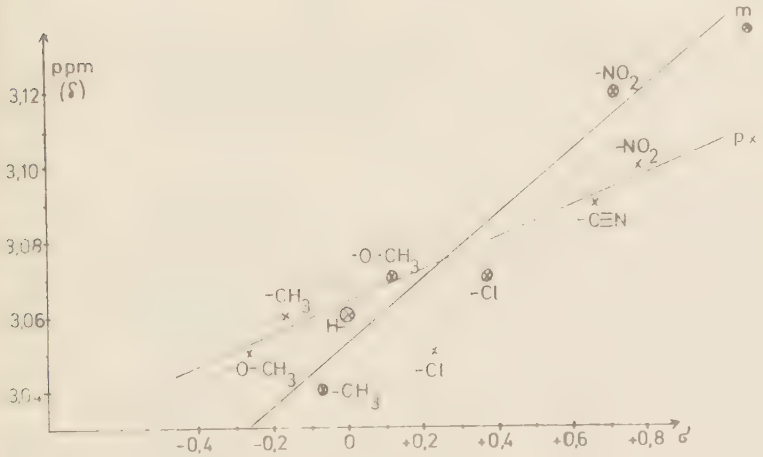


Abb. 8: Chemische Verschiebungen der Methoxylprotonen der Orthobenzoesäuren gegen Hammettkonstanten

Schließlich habe ich unter den gleichen Bedingungen auch die NMR-Spektren der von mir dargestellten Dimethoxy-aryl -carbonium-tetrafluoroborate vermessen.

Die Werte sind in der Tabelle Nr. 4 aufgeführt.

Substituent	para	meta
H_3CO-	4,72 ppm (δ)	4,74 ppm (δ)
H_3C-	4,71 "	4,70 "
H-	4,76 "	4,76 "
Cl-	4,70 "	4,76 "
N≡C-	4,78 "	
NO_2-	4,78 "	4,85 "

Tabelle Nr. 4: Chemische Verschiebungen der Methoxylprotonen von Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroboraten

Diese Tabelle zeigt, daß die Protonensignale eine etwas größere Verschiedenheit für die verschieden substituierten Salze gegenüber den Orthoestern haben. Der Unterschied ist aber immer noch so gering, daß es nicht möglich ist, die Lage des NMR-Signals als Hinweis für einen Reaktivitätsunterschied zu benutzen. In Abbildung C sind die Werte aus Tabelle Nr. 4 gegen die Hammett'schen σ-Konstanten aufgetragen.

Da ich auch aus einigen aliphatischen Orthoestern die Tetrafluoroborate dargestellt habe, werden in Tabelle Nr. 5 die Lage der NMR-Signale für die Methoxylprotonen dieser Substanzen aufgeführt.

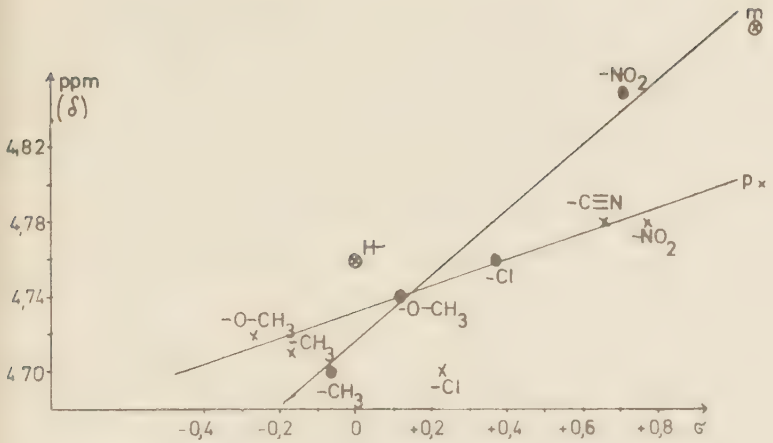


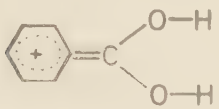
Abb. 3

R	R-C(=O)-O-CH3		
H3C-	3,87 ppm (δ)	4,55 ppm (δ)	3,82 ppm (δ)
		4,54 "	
	3, 3 "	4,54 "	3, 1 "
		4,84 "	
H3C-C-	3,74 "	4,53 "	3,78 "
H3C-C(CH3)2-		4,54 "	
H3C-O-			3,84 "

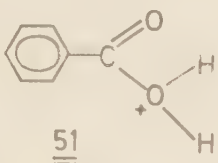
Tabelle Nr. 3

Die chemischen Verschiebungen bei den aliphatischen Salzen unterscheiden sich erheblich. Da es bekannt ist, daß Trimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat eine sehr stabile Verbindung (Fp. 138°) ist und, wie von mir gefunden wurde, Dimethyl-methoxy-carbonium-tetrafluoroborat sich schon unter 0° zersetzt, kann somit angenommen werden, daß es doch möglich ist an Hand der Lage des NMR-Signals festzustellen, wie reaktiv diese Salze sind.
Bei Dimethoxy- 38 und Dimethoxymethyl-carbonium-tetrafluoroborat 40 sind für die Protonen der beiden Meth - oxylgruppen zwei getrennte Signale gefunden worden. Worauf das zurückgeführt werden kann, wird im Folgenden näher erläutert.
Bei der Darstellung von Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat in Äther wurde für die Protonen der beiden Methoxylgruppen im NMR-Spektrum nur ein Signal gefunden. Wurde die gleiche Reaktion aber in Methylenchlorid durchgeführt, so erhielt ich für die beiden Methoxylgruppen zwei getrennte Signale. Wird dann zu dieser Probe wenig Äther zugegeben, so fallen die beiden Signale sofort wieder zusammen. Dimethoxymethyl-carbonium-tetrafluoroborat zeigt die gleichen Eigenschaften.
T. Birchall und R.J. Gillespie [28] fanden bei der Protonierung von Essigsäure in HSO_3F/SbF_5 bei - 75° für die beiden OH-Protonen zwei getrennte Signale im NMR-Spektrum, während sie bei -25° nur noch ein Signal für

die beiden Protonen erhielten. Für protonierte Benzoesäure erhielten sie auch bei -84° nur ein Signal für die beiden OH-Protonen. Sie führen es darauf zurück, daß bei der Benzoesäure 50 und 51 beide Protonen

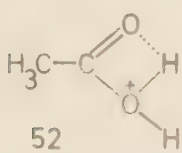


50

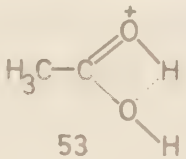


51

äquivalent sind, während bei der Essigsäure 52 und 53

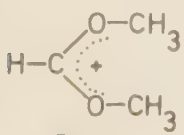


52

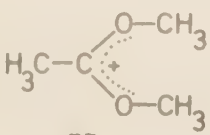


53

durch eine starke Wasserstoffbrückenbindung die beiden Protonen verschiedene Signale zeigen sollen.
B.G. Ramsey und R.W. Taft [25] untersuchten die Spektraleigenschaften von Dialkoxymethyl-Kationen und fanden, daß auch hier eine Aufspaltung der NMR-Signale für die Protonen der Methoxylgruppen der beiden Verbindungen 54 und 55 auftritt.

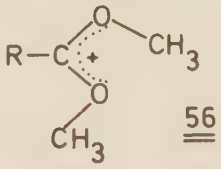


54



55

Für 54 ist die Aufspaltung in zwei Signale bei Zimmertemperatur gerade zu erkennen. Bei Verbindung 55 wird eine Aufspaltung bei Temperaturen unter 14° beobachtet. Auch noch weitere Autoren [29-32] haben die Aufspaltung in zwei Signale beobachtet. Alle Autoren führen das auf das Vorliegen des folgenden Rotationsisomeren 56 zurück.



56

VII. Zusammenfassung

Es wird die Synthese von in 4-,3- und 2-Stellung substituierten Orthobenzoesäure-trimethylestern angegeben, die zum Teil bisher noch nicht bekannt waren.
Bei der Umsetzung von 3-Nitro-benzotrichlorid mit Natriummethylat trat eine neuartige Reaktion auf, die 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal 24 neben dem 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 21 lieferte.
Aus den Orthoestern konnten mit ätherischer HBF_4 in allen Fällen die Dimethoxy-aryl-carbonium-tetrafluoroborate dargestellt werden. Die 4-Cyano-, 4- und 3-Nitrophenyl-Salze wurden nur in Lösung erhalten, da sie sich leicht zersetzen.
Von den dargestellten Orthoestern und den Dimethoxy-carbonium-salzen wurden die NMR-Spektren in flüssigem Schwefeldioxyd aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß die Substituenten im Phenylkern nur einen sehr geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Protonen in den Estermethoxylgruppen haben. Eine Aufspaltung der Methoxylprotonen in zwei Signale, wie sie für die Salze der aliphatischen Orthoester gefunden wird, konnte bei den aromatischen Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroboraten bei -20° nicht beobachtet werden.
Aus Acetondimethylketal und 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan

konnte, ebenfalls mit ätherischer HBF_4, das Methoxy-carbonium-tetrafluoroborat isoliert werden. Weiter gelang es, durch Alkylierung von Äthylenglykolcarbonat mit Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat das 2-Methoxy-1,3-dioxolenium-tetrafluoroborat 45 zu erhalten. Dagegen war es nicht möglich, Vinylencarbonat zu alkylieren.

B.

Experimenteller Teil

1. 4-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 6

a. Darstellung aus p-Tolunitril [11]

1 Mol (117,15 g) p-Tolunitril wird in 1-1,1 Mol trokkenem Methanol gelöst und die äquivalente Menge trokkenes HCl-Gas unter Eiskühlung eingeleitet. Der Kolben wird nun verschlossen und mehrere Tage in den Kühlschrank gestellt. Die gebildeten Kristalle des Imid-ester-hydrochlorids werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} und KOH getrocknet. Nach ca. 10 Tagen erhält man mit einer in Alkohol gelösten Probe des Salzes eine negative Probe gegen Kongorot-Papier.

Ansatz: 0,5 Mol Ausbeute: 82 g (88% der Theorie)

Das Imid-ester-hydrochlorid wird nun in 400 ml absolutem Methanol gelöst und muß jetzt 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Darauf wird das ausgefallene Ammoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Das ausgefallene 4-Methylbenzoesäureamid wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Das nun ernaltene Filtrat wird im Vakuum destilliert und man erhält neben dem 4-Metnyl-benzoesäure-methylester auch den gewünschten Orthoester 6.

Ausbeute: 15 g Orthoester (17% der Theorie)

Kp_{11} 106 - 112°

b. Darstellung aus 4-Bromtoluol

Aus 0,3 Mol (7,29 g) Magnesium und 0,3 Mol (51,3 g) 4-Bromtoluol in 200 ml trockenem Äther stellt man sich die Grignard-Verbindung dar. Diese wird unter Stickstoff in einen Tropftrichter umgefüllt und langsam unter Rühren zu einer Lösung von 0,3 Mol (40 g) Orthokohlensäuretetramethylester in 150 ml trockenem Äther zugetropft. Gleichzeitig wird zum leichten Sieden erwärmt und dafür Sorge getragen, daß kein Überschuß von Grignard-Verbindung in der Lösung auftritt, da dieses zu Nebenreaktionen führt.

Nach der Zugabe der Grignard-Lösung wird noch eine Stunde am Sieden gehalten, dann abgekühlt und mit Eiswasser, dem etwas NH_4Cl zugegeben ist, hydrolisiert. Die Ätherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge trocknet man mit Na_2SO_4 und destilliert darauf den Äther ab. Das zurückbleibende Öl wird zweimal im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 31 g Orthoester 6 (52% der Theorie)

Kp_{11} 106 - 110°

Analyse :

3,952 mg Subst.:		9,901 mg CO_2	2,860 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O_3$	(196,2)	Ber.: C 67,32	H 8,22
		Gef.: C 68,36	H 8,09

Abb. Nr. 1 zeigt das NMR-Spektrum von 6 in $DCCl_3$ mit Tetramethylsilan als internem Standard.

Es zeigt folgende Signale: Dubletts bei 7,48 und 7,18 (J = 8 Hz.), Singuletts bei 3,13 und 2,35 ppm (δ) mit den Intensitäten 2 : 2 : 9 : 3.

2. 3-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 8

Dieser Orthoester wird dargestellt wie unter 1.b. angegeben ist.

3,65 g (0,15 Mol) Magnesium
25,6 g (0,15 Mol) 3-Bromtoluol in 100 ml abs. Äther
20 g (0,15 Mol) Orthokohlensäure-tetramethylester in 100 ml abs. Äther

Ausbeute: 10,5 g (35% der Theorie) Kp_{13} 115 - 118°

Analyse :

265,5 γ Subst.

$C_{11}H_{16}O_3$ (196,2) Ber.: C 67,32 H 8,22
Gef.: C 66,95 H 8,01

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2940, 2820, 1270, 1160, 1080, 1060, 1020, 780 und 700 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 3 zeigt folgende Signale: Multiplett um 7,30 und Singuletts bei 3,15 und 2,38 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 : 3.

3. 2-Methyl-orthobenzoesäure-trimethylester 7

Dieser Orthoester wird dargestellt wie unter 1.b. angegeben ist.

3,65 g (0,15 Mol) Magnesium
25,7 g (0,15 Mol) 2-Bromtoluol in 150 ml abs. Äther
20 g (0,15 Mol) Orthokohlensäure-tetramethylester in 100 ml abs. Äther

Ausbeute: 17 g (55% der Theorie) Kp_{11} 101 - 105°

Analyse :

4,205 mg Subst.:	10,205 mg CO_2	2,905 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O_3$ (196,2)	Ber.: C 67,32	H 8,22
	Gef.: C 66,41	H 7,73

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2940, 2820, 1280, 1250, 1080, 1050, 1010, 750 und 720 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 2 zeigt folgende Signale: Multipletts bei 7,75 und 7,19 und Singuletts bei 3,01 und 2,46 ppm (δ) mit den Intensitäten 1 : 3 : 9 : 3. Bei 2,25 und 3,05 ppm (δ) treten die Signale von 6 als Verunreinigung auf.

4. 4-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 9

Dieser Orthoester wird dargestellt wie unter 1.b. angegeben ist.

2,43 g (0,1 Mol) Magnesium

18,7 g (0,1 Mol) 4-Bromanisol in 100 ml abs. Äther
13,6 g (0,1 Mol) Orthokohlensäure-tetramethylester
in 50 ml abs. Äther

Ausbeute: 7,1 g (34% der Theorie) Kp_{11} 139 - 143°

Analyse :

4,660 mg Subst.:	10,560 mg CO_2	3,070 mg H_2O
$C_{11}H_{16}O_4$ (212,2)	Ber.: C 62,25	H 7,60
	Gef.: C 61,84	H 7,36

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 5 zeigt folgende Signale: Dubletts bei 7,47 und 6,89 (J = 9 Hz.) und Singuletts bei 3,79 und 3,12 ppm (δ) mit den Intensitäten 2 : 2 : 3 : 9 .

5. 3-Methoxy-orthobenzoesäure-trimethylester 10

Dieser Orthoester wird dargestellt wie unter 1.b. angegeben ist.

4,86 g (0,2 Mol) Magnesium
37,4 g (0,2 Mol) 3-Bromanisol in 50 ml abs. Äther
28 g (0,2 Mol) Orthokohlensäure-tetramethylester
in 200 ml abs. Äther

Ausbeute: 13,3 g (32% der Theorie) Kp_{12} 134 - 136°

Analyse :

449, 6 γ Subst.:

$C_{11}H_{16}O_4$ (212,2)	Ber.: C 62,25	H 7,60
	Gef.: C 60,32	H 7,23

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2940, 2820, 1580, 1470, 1270, 1220, 1160, 1080, 1020, 830, 780 und 700 cm^{-1}
Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 4 zeigt folgende Signale: Multiplett um 7,06 und Singuletts bei 3,83 und 3,16 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 3 : 9 . Die Signale bei 3,33 und 3,80 ppm (δ) sind Verunreinigungen.

6. 4-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester 11

Darstellung aus 4-Chlor-benzotrichlorid [11]
In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, wird aus 200 ml abs. Methanol und 11 g Natrium eine Natriummethylatlösung hergestellt. Dann wird auf 0° abgekühlt. Unter gutem Rühren werden tropfenweise 31 g (1/7 Mol) 4-Chlor-benzotrichlorid zugegeben. Man rührt noch ungefähr drei Stunden bei Zimmertemperatur und kocht dann vier Stunden am Rückfluß. Jetzt wird auf 0° abgekühlt und das ausgefallene NaCl wird abgesaugt und mit kleinen Portionen kaltem, trockenem Methanol gewaschen. Die Hauptmenge des Methanols wird daraufhin abdestilliert und erneut abgekühlt. Das wiederum ausgefallene Natriumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. ($Kp_{0,1}$ 60 - 72°)
Das erhaltene Rohprodukt wird nochmals mit 30 ml abs.

Methanol und 2 g Natriummethylat fünf Stunden gekocht und dann aufgearbeitet.

Ausbeute: 25 g (83% der Theorie) $Kp_{0,1}$ 66 - 70°

Analyse :

3,852 mg Subst.: 7,883 mg CO_2 2,065 mg H_2O

4,000 mg Subst.: 2,22 ml Verbrauch

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216,7) Ber.: C 55,43 H 6,05 Cl 16,37

Gef.: C 55,88 H 6,00 Cl 16,44

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2960, 2860, 1600, 1490, 1400, 1270, 1190, 1180, 1080, 1040, 1020, 990, 970 und 840 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 7 zeigt folgende Signale: Multiplett um 7,46 und ein Singulett bei 3,14 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 .

7. 3-Chlor-orthobenzoesäure-trimethylester [12]

Die Darstellung dieses Orthoesters erfolgt nach der unter 6. angegebenen Vorschrift.

49,2 g 3-Chlor-benzotrichlorid in 50 ml abs. Methanol

14,8 g Natrium in 300 ml abs. Methanol

Ausbeute: 31,2 g (67% der Theorie) $Kp_{0,01}$ 57 - 60°

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2930, 2820, 1560, 1460, 1420, 1400, 1270, 1240, 1180, 1070, 1020, 980, 880 , 780, 760, 740, und 690 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 6 zeigt folgende Signale: Multiplett um 7,50 und ein Singulett bei 3,15 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 .

8. 4-Cyano-orthobenzoesäure-trimethylester 14

a. Darstellung von 4-Cyano-benzotrichlorid 13 [12]

In einem, mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Gasableitungsrohr versehenen Rundkolben werden 50 g p-Tolunitril mit 150 ml Wasser bei 40° gerührt. Von Außen wird der Kolben mit zwei 300 Watt Lampen oder einer Quecksilberdampflampe bestrahlt und ein mäßiger Chlorstrom von etwa 30 l/Std. eingeleitet. Nach zwei Stunden Chlorierungsdauer wird die Temperatur auf 60 – 65° erhöht. Die Chlorierung ist nach etwa sieben Stunden beendet. Dann wird 30 Minuten Luft durch die Lösung geblasen, um überschüssiges Chlorgas zu entfernen. Danach wird auf 5 - 10° abgekühlt, wobei die organische Phase kristallin erstarrt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder wässrigem Methanol erhält man reines 4-Cyano-benzotrichlorid 13.

Ausbeute: 27 g (35% der Theorie)

Fp 40 - 41° Kp_{17} 160 - 162°

b. Darstellung von 14

Zu einer siedenden Lösung von 3,45 g Natrium in 80 ml Methanol werden 11 g 4-Cyano-benzotrichlorid 13 in 50 ml abs. Methanol zugetropft. Nach 12 Stunden wird auf 30 ml eingeengt und 100 Stunden am Rückfluß gekocht. Nun wird abgekühlt und das Natriumchlorid abgesaugt. Das Filtrat wird mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 und Na_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 8,1 g (80% der Theorie) $Kp_{0,01}$ 73 - 75°

Analyse :

$C_{11}H_{13}NO_3$ (207,2) Ber.: C 63,75 H 6,32 N 6,76

Gef.: C 61,31 H 5,86 N 6,50

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2930, 2820, 2220, 1250, 1180, 1080, 1060, 1030, 1010, 970 und 730 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 8 zeigt folgende Signale: Zwei Singuletts bei 7,66 und 3,17 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 . Die Signale bei 3,30 und 7,30 ppm (δ) sind Verunreinigungen.

9. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 16

a. 4-Nitro-benzotribromid 17 [13]

In einem 500 ml Dreihalskolben, mit Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler werden 96 g (0,7 Mol) 4-Nitro-toluol im Ölbad auf 195 - 200° erwärmt.

Unter kräftigem Rühren werden 280 g (1,75 Mol) Brom in zwei Stunden zugetropft. Die Schmelze wird dann in eine Schale gegossen und nach dem Abkühlen in 1 l Petroläther (60 - 70°) gelöst, auf 500 ml eingeengt, auf 0° abgekühlt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet. Es besteht aus 4-Nitro-benzalbromid und -benzylbromid. Man löst es in Methanol, versetzt mit Kohle und filtriert. Die Lösung gießt man unter Rühren in 2 l Eiswasser. Die erhaltenen Kristalle werden vorsichtig abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann in einer kalten Lösung von Natriumhypobromit suspendiert, die durch Zugabe von 180 g Brom zu 180 g NaOH in 1,5 l Wasser bereitet wird. Diese Suspension wird gelegentlich umgerührt und steht dann zwei Tage. Dann wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 800 ml kochendem Methanol gelöst. Das nach dem Abkühlen auf 0° ausgefallene Produkt wird abfiltriert, aus möglichst wenig Methanol umkristallisiert und man erhält 94 g 4-Nitro-benzotribromid (36% der Theorie) Fp 85 - 86°.

b. 4-Nitro-benzotrichlorid 19

17 g (46 mMol) 4-Nitro-benzotribromid 17 werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einem Kolben mit 25 g (90 mMol) wasserfreiem Antimontrichlorid versetzt. Man setzt einen Kühler mit Gasableitung auf und erhitzt vorsichtig. Die Masse beginnt dann zu schmelzen und

wird soweit erhitzt, daß eine Gasentwicklung bemerkt wird. Nun hält man noch 15 Minuten bei dieser Temperatur und gießt dann in eiskalte 15%ige Salzsäure ein, die mit Äther überschichtet ist. Anschließend wird gut durchgeschüttelt, die wässrige Phase nochmals ausgeäthert und dann die Ätherlösung mit Wasser und verdünnter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nun wird die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgezogen. Der Rückstand wird aus Petroläther (40 - 60°) umkristallisiert.
Ausbeute: 8 g (70% der Theorie) Fp 46 - 47°

c. 4-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 16
Zu einer Lösung von 1,4 g Natrium in 40 ml abs. Methanol werden in der Siedehitze 5 g 4-Nitro-benzotrichlorid in 30 ml abs. Methanol zugetropft. Nach 5 Stunden wird auf die Hälfte eingeengt und über Nacht weitergekocht. Dann wird abgekühlt, mit 50 ml Äther verdünnt, das entstandene Natriumchlorid (3,6 g) abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Na_2SO_4 und Na_2CO_3 getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 1,8 g (40% der Theorie) $Kp_{0,01}$ 89 - 94°
Nach längerer Zeit wird das Öl kristallin. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (40 - 60°) erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 63°.

Analyse:

314,4 γ Subst. Rückstand: 1,4

$C_{10}H_{13}NO_5$ (227,2) Ber.: C 52,86 H 5,77 N 6,17

Gef.: C 52,79 H 5,69 N 6,24

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 3140, 3020, 2960, 2860, 1610, 1520, 1440, 1350, 1320, 1270, 1200, 1100, 1080, 1050, 1020, 880, 860, 770 und 710 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 9 zeigt folgende Signale: Zwei Dubletts bei 7,73 und 8,21 (J = 9 Hz.) und ein Singulett bei 3,18 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 .

10. 3-Nitro-orthobenzoesäure-trimethylester 21

a. 3-Nitro-benzotrichlorid 20 [14]

Zu einer gekühlten Lösung von 6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 25 ml Acetylchlorid werden allmählich unter Rühren 15 g 3-Nitro-benzotrifluorid zugegeben und 3,5 Stunden gekocht. Darauf wird abgekühlt, auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit 15%iger Salzsäure, Wasser und 2%iger $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung und dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein leicht gelbes Öl.

Ausbeute: 5,8 g (45% der Literatur [14]) $Kp_{0,2}$ 98 - 102°

b. Umsetzung von 3-Nitro-benzotrichlorid 20
mit Natriummethylat

1,4 g Natrium werden in 40 ml abs. Methanol gelöst und in der Siedehitze zu einer Lösung von 5 g 3-Nitro-benzotrichlorid in 20 ml abs. Methanol zugetropft. Dann wird 6 Stunden am Rückfluß gekocht, anschliessend abgekühlt und mit 50 ml Äther verdünnt. Das entstandene Natriumchlorid (3,8 g) wird abfiltriert und die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Na_2SO_3 und Abziehen des Äthers wird der gelbe Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält zwei Fraktionen.

Die erste Fraktion (Ausbeute 1 g vom $Kp_{0,03}$ 98 - 100°) ist der gewünschte Orthoester 21.

Analyse:

223,7 γ Subst.

$C_{10}H_{13}NO_5$ (227,2) Ber.: C 52,86 H 5,77 N 6,17

Gef.: C 51,90 H 5,40 N 6,70

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2940, 2820, 1710, 1600, 1520, 1340, 1280, 1250, 1170 und 1090 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 13 zeigt folgende Signale: Aromatische Protonen zwischen 8,60 und 7,50 und ein Singulett bei 3,19 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 9 . Als Verunreinigung treten die Signale von 24 auf.

Die zweite Fraktion (Ausbeute 3 g vom $Kp_{0,03}$ 118 - 120°)

ist 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd-dimethylacetal.

Analyse:

323,3 γ Subst.

$C_{10}H_{13}NO_5$ (227,2) Ber.: C 52,86 H 5,77 N 6,17

Gef.: C 52,16 H 5,49 N 6,07

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 14 zeigt folgende Signale: Ein Singulett für die Protonen der Acetal-methoxylgruppe bei 3,33 , bei 3,98 ein Singulett für die Kern-methoxylgruppe, das Aldehydproton liefert ein Singulett bei 5,41 und die aromatischen Protonen ergeben Dubletts bei 7,14 (J = 9 Hz.) und 7,59 , 7,73 und 7,79 (J = 2 Hz.) ppm (δ) mit den Intensitäten 6 : 3 : 1 : 1 : 1/2 : 1/2 : 1.

Das Acetal konnte auch zur Kristallisation gebracht werden und zeigte den Schmelzpunkt von 66 - 67°, der mit dem Literaturwert [17] übereinstimmt.

Als Derivate wurden der Aldehyd Fp 86° (Lit. [16] 88°) und das Dinitrophenylhydrazon Fp 305 - 306° (Lit. [16] 305°) dargestellt.

11. 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 35

Darstellung aus Orthokohlensäure-tetramethylester und Äthylenglykol [23]

9,3 g (0,15 Mol) Äthylenglykol werden mit 20,4 g (0,15 Mol) Orthokohlensäure-tetramethylester und eini-

gen Körnchen Sulfosalizylsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das gebildete Methanol über eine Kolonne abdestilliert. Dann wird bis zur alkalischen Reaktion mit einigen Tropfen Natriummethylatlösung versetzt und im Vakuum destilliert. Die flüssige Fraktion Kp_{11} 62 - 74° wird einer zweiten Destillation unterworfen Kp_{11} 63 - 67°.

Ausbeute: 8 g (40% der Theorie)

Analyse :

4,251 mg Subst.	6,956 mg CO_2	2,86 mg H_2O
$C_5H_{10}O_4$ (134)	Ber.: C 44,77	H 7,52
	Gef.: C 44,66	H 7,51

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 15 zeigt folgende Signale: Ein Singulett bei 4,13 und eines bei 3,39 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 .

12. 1,4,6,9-Tetraoxa-spiro(4,4)nonan 36

Bei der Darstellung von 2,2-Dimethoxy-1,3-dioxolan 35 verbleibt nach der ersten Destillation im Kolben eine ölig kristalline Masse. Diese wird mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die Lösung dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nun wird der Äther und auch der Rückstand destilliert Kp 194 - 209°. Die Substanz erstarrt beim Abkühlen und wird dann aus Äther umkristallisiert. Ausbeute: 4 g Fp 125°.

Analyse:

3,938 mg Subst.		6,504 mg CO_2	2,12 mg H_2O
$C_5H_8O_4$	(132,1)	Ber.: C 45,45	H 6,10
		Gef.: C 45,07	H 6,03

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei: 2900, 1600, 1475, 1355, 1250, 1200, 1120, 1050, 1000, 940, 760 und 650 cm^{-1}

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS zeigt nur ein Singulett bei 4,17 ppm (δ).

13. 1,5,7,11-Tetraoxa-spiro(5,5)undecan 37

6,8 g (50 mMol) Orthokohlensäure-tetramethylester und 3,8 g (50 mMol) Propandiol-1,3 werden mit einigen Körnchen Sulfosalizylsäure wie unter 11. angegeben ist behandelt. Bei der Destillation erhält man ein Öl und einen Feststoff. Nach dem Umkristallisieren des Feststoffes aus Äther erhält man 2 g Substanz vom Fp 156°.

Analyse:

3,957 mg Subst.		7,671 mg CO_2	2,66 mg H_2O
$C_7H_{12}O_4$	(160,2)	Ber.: C 52,49	H 7,55
		Gef.: C 52,94	H 7,55

Das NMR-Spektrum in $DCCl_3$ mit internem TMS Abb. Nr. 16 zeigt folgende Signale: Ein Triplett bei 4,13 (J = 5,5 Hz.) und ein Quintett bei 1,81 (J = 5,5 Hz.)ppm (δ) mit den Intensitäten 2 : 1 .

Die Dimethoxy-carboniumsalze

Allgemeine Darstellungsweise.

In der Dissertation von C.P. Heinrich [8] wird das Reaktionsgefäß zur Darstellung der Salze unter Stickstoffatmosphäre beschrieben. Durch das Frittengefäß leitet man von unten trockenen Stickstoff. Dann wird das Gefäß in ein Dewar-Gefäß getaucht, der mit Methanol und Trockeneis gefüllt ist. Darauf wird die Lösung des Orthoesters (10 mMol) in 20 ml abs. Äther oder trockenem Methylenchlorid unter Rühren in die Fritte gegeben und kurz gewartet, bis die Temperatur angeglichen ist. Nun wird unter kräftigem Rühren aus einer Pipette die benötigte Menge kalter ätherischer HBF_4 (~ 50%ige Lösung) langsam zugegeben. Das Dewar-Gefäß wird jetzt entfernt und man rührt, bis das zu Anfang ausgefallene, gefärbte Salz weiß geworden ist und nur noch die Lösung gefärbt ist. Mit Stickstoff wird jetzt das Lösungsmittel durch die Fritte abgedrückt. Durch Anlegen eines geringen Unterdruckes kann das Lösungsmittel schneller abgetrennt werden. Anschließend wird wieder von unten Stickstoff durch die Fritte geblasen und das Reaktionsgefäß erneut in das Kältebad getaucht. Unter Rühren werden 20 ml abs. Äthers oder trockenen Methylenchlorids in das Reaktionsgefäß gegeben, um das Salz auszuwaschen. Man läßt wieder auf Zimmertempe-

ratur erwärmen ohne den Rührer abzustellen und drückt mit Stickstoff das Lösungsmittel ab. Durch wechselseitiges Anlegen von Vakuum und Belüften mit Stickstoff kann das Salz getrocknet werden. Zum Schluß wird nur noch von unten Stickstoff durchgeblasen und das sich auf der Fritte befindende Salz mit einem Spatel zerteilt, so daß ein trockenes Pulver entsteht. Dieses kann in dicht schließende Präparatengläschen umgefüllt einige Zeit unzersetzt im Kühlschrank aufbewahrt werden. Möchte man die Salze vollständig lösungsmittelfrei erhalten, so kann man noch kurze Zeit mit einer Ölpumpe das Aufbewahrungsgefäß evakuieren.
Die NMR-Spektren der Salze wurden, wenn nichts anderes angegeben wird, in flüssigem Schwefeldioxyd mit Tetramethylsilan als internem Standard bei -20° vermessen.

14. Dimethoxy-(4-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 2 g (80% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 21 zeigt folgende Signale: Multipletts bei 7,99 und 7,54 und Singuletts bei 4,71 und 2,51 ppm (δ) mit den Intensitäten 2 : 2 : 6 : 3 .

15. Dimethoxy-(3-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 800 mg (35% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 22 zeigt folgende Signale: Multiplett bei 7,65 und Singuletts bei 4,70 und 2,47 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 : 3 .
Als Verunreinigung treten die Signale des durch Hydrolyse entstehenden Esters auf.

16. Dimethoxy-(2-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 2,2 g (81% der Theorie) Fp 59 - 60°
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 23 wurde bei -15° mit externem Tetramethylsilan aufgenommen und zeigt folgende Signale: Ein Multiplett bei 7,14 und Singuletts bei 4,18 und 1,99 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 : 3 .

17. Dimethoxy-(4-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1,8 g (70% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 24 zeigt folgende Signale: Multipletts bei 8,16 und 7,24 und Singuletts bei 4,72 und 3,96 ppm (δ) mit den Intensitäten 2 : 2 : 6 : 3 .

18. Dimethoxy-(3-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 400 mg (20% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 25 zeigt folgende Signale: Ein Multiplett bei 7,51 und Singuletts bei 4,74 und 3,88 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 : 3 .

19. Dimethoxy-(4-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 2,4 g (85% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 26 zeigt folgende Signale: Ein Multiplett bei 7,84 und ein Singulett bei 4,70 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 .

20. Dimethoxy-(3-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1,45 g (51% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 27 zeigt folgende Signale: Ein Multiplett bei 7,93 und ein Singulett bei 4,76 ppm (δ) mit den Intensitäten 4 : 6 .

21. Dimethoxy-carbonium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1,4 g (90% der Theorie) Fp 48°
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 17 zeigt folgende Signale:
Singuletts bei 8,92 , 4,84 und 4,54 ppm (δ)
mit den Intensitäten 1 : 3 : 3 .

22. 2-Methoxy-1,3-dioxolenium-tetrafluoroborat

Ausbeute: 1,1 g (70% der Theorie)
Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 20 wurde bei -25° mit externem Tetramethylsilan aufgenommen und zeigt folgende Signale: Singuletts bei 4,85 und 4,04 ppm (δ)
mit den Intensitäten 4 : 3 .

23. Dimethyl-methoxy-carbonium-tetrafluoroborat

2,1 g Acetondimethylketal werden in 30 ml abs. Methylenchlorid gelöst, auf -70° abgekühlt und mit 4 ml ätherischer HBF_4 versetzt. Man rührt ca. 15 Minuten und drückt dann das Lösungsmittel ab. Das Salz wird mit 30 ml eiskaltem Methylenchlorid unter weiterer Kühlung aufgerührt und erneut abfiltriert. Darauf wird durch wechselseitiges Anlegen von Vakuum und Belüften mit Stickstoff das Salz getrocknet, wobei Temperaturen über -10° zu vermeiden sind.

Ausbeute: 1,8 g (60,6 der Theorie)

Das NMR-Spektrum Abb. Nr. 19 zeigt folgende Signale:

Singuletts bei 4,91 und 3,11 ppm (δ) mit den

Intensitäten 3 : 6 .

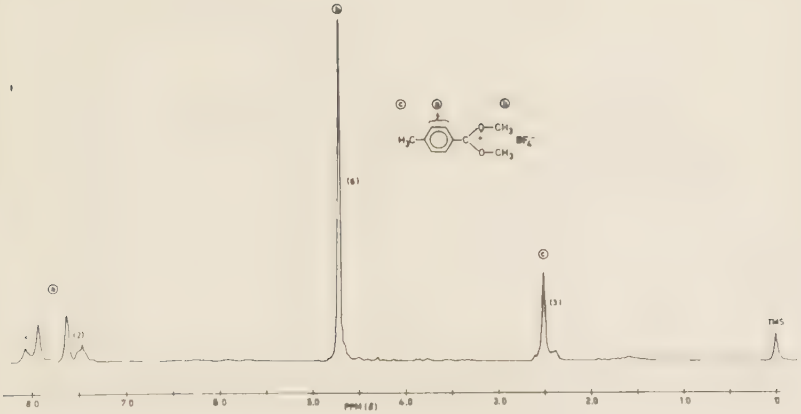


Abb. Nr. 21: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(4-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

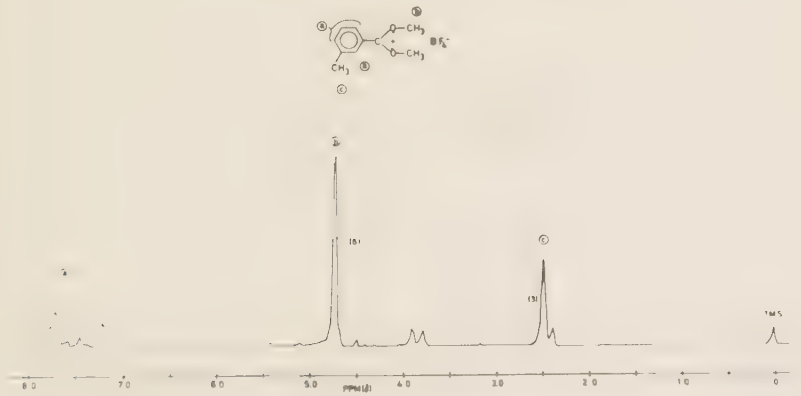


Abb. Nr. 22: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(3-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

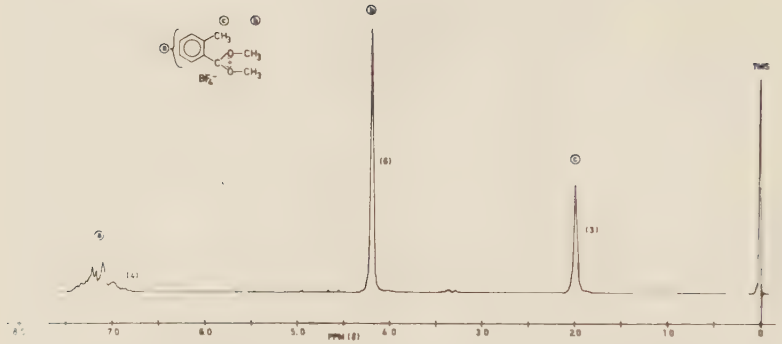


Abb. Nr. 23: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(2-methylphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2 mit externem Tetramethylsilan

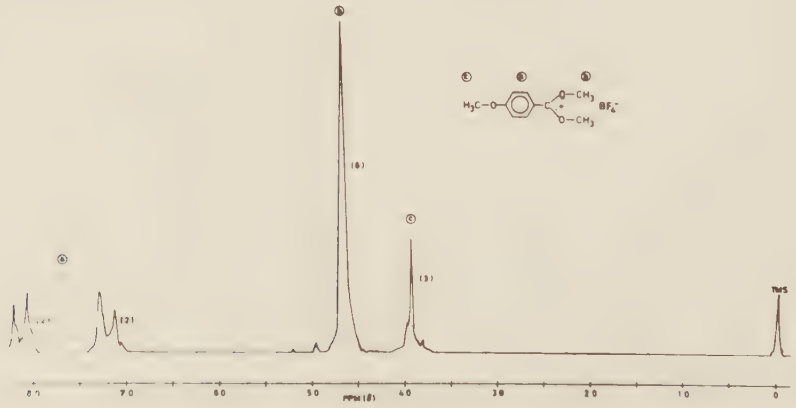


Abb. Nr. 24: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(4-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

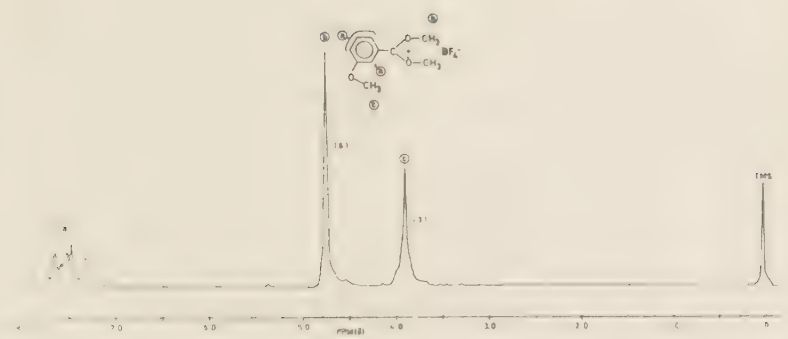


Abb. Nr. 25: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(4-methoxyphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

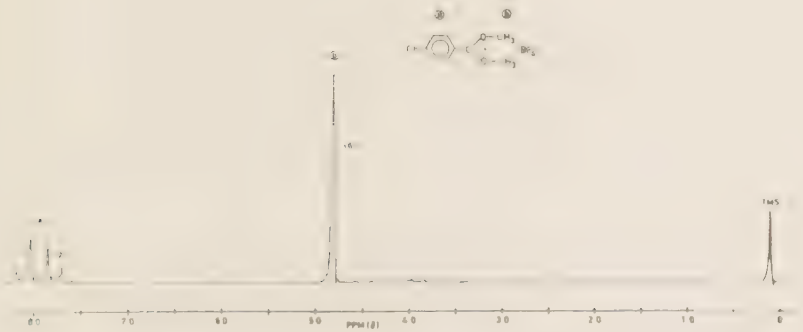


Abb. Nr. 26: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(4-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

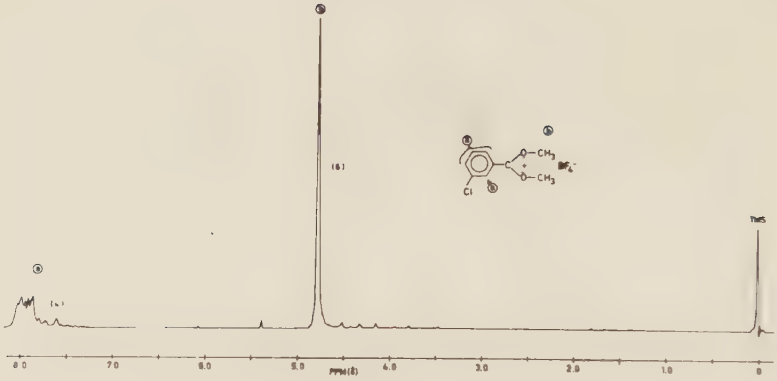


Abb. Nr. 27: NMR-Spektrum von Dimethoxy-(3-chlorphenyl)-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

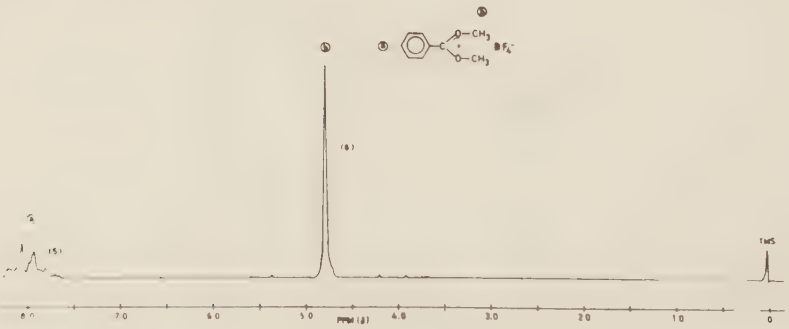


Abb. Nr. 28: NMR-Spektrum von Dimethoxy-phenyl-carbonium-tetrafluoroborat in flüssigem SO_2

Literaturverzeichnis

1) H. Meerwein und Mitarbeiter
Liebigs Ann. Chem. 632, 39 (1960)

2) H. Meerwein
Angew. Chem. 67, 379 (1955)

3) S. Kabuß
Angew. Chem. 78, 714 (1966)

4) K. Dimroth und C.P. Heinrich
Angew. Chem. 78, 714 (1966)

5) P. Borner
Dissertation Marburg 1955

6) F. Kunert
Dissertation Marburg 1956

7) H. Meerwein und Mitarbeiter
Chem. Ber. 89, 2060 (1956)

8) C.P. Heinrich
Dissertation Marburg 1966

9) H. Meerwein in Houben-Weyl
Meth. org. Chemie VI/3 300ff

10) A.E. Tschitschibabin
BER. dtsch. chem. Ges. 38, 563 (1905)

11) H. Kwart und M.B. Price
J. Amer. chem. Soc. 82, 5123 (1960)

12) Deutsches Bundespatent Nr. 1188073
von Chemische Werke Witten

13) R.G. Jones
J. Amer. chem. Soc. 69, 2348 (1947)

14) L.M. Yagupol'skii und Mitarbeiter
Ukrainskii Khimichiskii Zhurnal 32, 849 (1966)

15) A. Burawoy und E. Spinner
J. chem. Soc. (London) 1955, 2562

16) Beilstein VIII Seite 57

17) J.A. Kaye, R.S. Matthews und A.A. Scala
J. chem. Soc. (London) 1964, 2818

18) J. Meisenheimer
Liebigs Ann. Chem. 323, 221 (1902)

19) M.R. Crampton und V. Gold
J. chem. Soc. (London) 1964, 4293

20) R. Foster und C.A. Fyfe
Tetrahedron 21, 3363 (1965)

21) W.E. Byrne, E.J. Fendler et.al.
J. org. Chemistry 32, 2506 (1967)

22) H. Scheibler und M. Depner
J. prakt. Chem. 7(4), 64 (1958)

23) H. Morschel
Dissertation Marburg 1957

24) R.F. Borch
J. Amer. chem. Soc. 90, 5303 (1968)

25) B.G. Ramsey und R.W. Taft
J. Amer. chem. Soc. 88, 3058 (1966)

26) L.P. Hammett
J. Amer. chem. Soc. 59, 96 (1937)

27) D.H. McDaniel und H.C. Brown
J. org. Chemistry 23, 420 (1958)

28) T. Birchall und R.J. Gillespie
Can. J. Chem. 43, 1045 (1965)

29) M. Brookhart, G.C. Levy und S. Winstein
J. Amer. chem. Soc. 89, 1735 (1967)

30) G.A. Olah und A.M. White
J. Amer. chem. Soc. 89, 3591 (1967)

31) G.A. Olah, D.H. O'Brien und A.White
J. Amer. chem. Soc. 89, 5694 (1967)

32) Ch.H.Y. Dusseau und Mitarbeiter
Tetrahedron Letters 1969, 467

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Dimroth,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich sehr herzlich für seine wertvollen Ratschläge und die stets großzügige Förderung und Unterstützung.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Aurich, Balli, Dimroth, Eichler, Hafner, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kowalsky, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Reichhardt, Sansoni, Schäfer, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Schultheis, Schütte, Walcher, Witt, Witzel.

Lebenslauf

Am 31. Mai 1938 wurde ich als erster Sohn des kaufmännischen Abteilungsleiters Adolf Gerlach und seiner Ehefrau Marta, geb. Feustel in Berlin-Friedenau geboren.

Ab Herbst 1944 besuchte ich die Volksschule in Heinebach bis Ostern 1949. Bis zum Abitur zu Ostern 1958 besuchte ich das Realgymnasium in Melsungen. Im Sommersemester 1958 nahm ich mein Studium an der Philipps-Universität in Marburg in den Fächern Mathematik und Chemie auf. Im Sommersemester 1959 begann ich dann das Chemiestudium. Am 31. Oktober 1962 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung. Im Juli 1966 legte ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab und arbeitete dann bei Herrn Professor Dr. K. Dimroth bis zum Herbst 1967 an meiner Diplomarbeit. Am 10. Dezember 1967 erhielt ich das Diplom in Chemie und arbeitete seit dieser Zeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth an der vorliegenden Dissertation im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg.

Ich bin seit Juli 1965 verheiratet und seit Dezember 1968 als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Marburg tätig.